PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 8 — 15. April 1931 — 32. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 10 am 1. Mai 1931.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Alterthum, Die Entwicklung auf dem Gebiete der temperaturbedingten Kristallstrukturänderungen von homogenen festen Metallen. S. 305.

Originalmitteilungen:

B. Brendel, Die Dispersion der Leitfähigkeit der Elektrolyte. S. 327.

H. Löwy, Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern. (VII. Mitteilung.) S. 337.

O. Stierstadt, Messung der Schallgeschwindigkeit von Stoffen im festen und geschmolzenen Zustand. (II. Mitteilung.) S. 346.

W. Widder, Elastizitätsmodul, Temperatur und Schmelzpunkt. S. 349.

Besprechungen:

A. S. C. Lawrence, Soap Films. S. 352.

F. Lauster, Das Glas als Werkstoff der Elektrotechnik. S. 352.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1931. S. 352.

Personalien. S. 352.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Entwicklung auf dem Gebiete der temperaturbedingten Kristallstrukturänderungen von homogenen festen Metallen.

Von H. Alterthum.

Der Anstoß zur physikalischen Behandlung der vorstehend bezeichneten Fragen ist vornehmlich von der technischen Bearbeitung und Verwertung der Metalle ausgegangen; die dabei gemachten Erfahrungen ließen sich befriedigend darstellen nur unter Heranziehung der verschiedensten Zweige der Physik, von denen die Theorie der Kristallgitter, die Thermodynamik und die Festigkeitslehre besonders genannt seien. Wenn im folgenden der Versuch gemacht werden soll, die Entwicklung der letzten Jahre dieses Forschungszweiges zusammenfassend darzustellen, so muß von vornherein um Rücksicht darauf gebeten werden, daß die betreffenden Fragen heute noch allzusehr im Fluß sind, als daß eine abgerundete Wiedergabe möglich wäre, und daß die experimentellen und theoretischen Arbeiten darüber in den technischen und wissenschaftlichen Zeitschriften der ganzen Welt allzusehr zerstreut sind, als daß eine vollständige Anführung der sämtlichen einschlägigen Schrifttumstellen im Bereich der Möglichkeit läge; insbesondere sei deshalb darauf aufmerksam gemacht, daß in der Nichtanführung dieser oder jener Arbeit nicht etwa ein Werturteil erblickt werden kann. Naturgemäß werden auch die experimentellen Ergebnisse von den einzelnen Forschern auf einem noch derartig in der Entwickelung begriffenen Gebiet unter den verschiedensten, oft einander widersprechenden Gesichtspunkten gedeutet, und auch die Experimentaluntersuchungen selbst ergeben oft abweichende Resultate, weil man sich über die auszuschaltenden Fehlerquellen noch nicht in allen Fällen klar ist; daß daraus für den sich mit der Materie Beschäftigenden oft ein unbefriedigendes Gefühl entsteht, liegt auf der Hand.

Die in der Überschrift namhaft gemachten temperaturbedingten Veränderungen in der Kristallstruktur homogener Metalle sind im allgemeinen das, was man in der Metallkunde mit dem Sammelwort Rekristallisation bezeichnet. Rein phänomenologisch versteht man darunter die Veränderungen der Kristallgröße, das Entstehen neuer sowie das Verschwinden vorhandener Kristalle, soweit, und nur soweit diese Vorgänge durch Temperaturerhöhungen bewirkt oder beschleunigt werden. In der Beschränkung auf homogene feste Metalle liegt eine aus methodischen Gründen gewollte Abgrenzung gegen die Behandlung der bei Änderungen des Aggregatzustandes oder bei der Entstehung von intermetallischen Verbindungen oder Mischkristallen in Metallgemischen auftretenden neuen Kristalle oder Kristallarten, doch soll, soweit nötig, auch darauf Bezug genommen werden können. Fragen der Festigkeitslehre, von denen die der Verfestigung für den vorliegenden Gegenstand eine besonders wichtige Rolle spielt, sowie der reinen Kristallographie sollen ebenfalls nur im Hinblick auf das somit eine gewisse Selbständigkeit darbietende Thema der Rekristallisation behandelt werden, um ein allzu großes Anschwellen des Stoffumfanges zu vermeiden.

Für die Einteilung maßgebend ist zunächst der Unterschied, der in der, durch die Vorgeschichte begründeten Ausgangsstruktur rekristallisierender Metalle liegt: handelt es sich um ein kryptokristallines, keinesfalls aus der Schmelze erstarrtes und nachher etwa bearbeitetes Metall,

so bezeichnen wir die Erscheinung als Sammelrekristallisation, während wir die Rekristallisation von bearbeiteten und vorher meist aus dem Schmelzfluß erstarrten Metallen Bearbeitungsrekristallisation nennen wollen. Dieser letztere Ausdruck sowie für den ersteren der später näher zu begründende der „Oberflächenrekristallisation" hat sich jetzt mehr und mehr eingebürgert (29). Der Schwerpunkt wird, der physikalischen Bedeutung entsprechend, auf die Darstellung der theoretischen Behandlung gelegt werden, die diese beiden fundamentalen und nahe verwandten Erscheinungen bisher gefunden haben, und anschließend daran sollen einige Fragen der Verfestigung und Entfestigung sowie des Kristallwachstums und der Kristallorientierung im Zusammenhang mit den vorangehenden Problemen näher erörtert werden.

I. Oberflächenrekristallisation.

Zum erstenmal wissenschaftliche Beachtung fand die unter den Bezeichnungen Formieren, Fritten, Sintern, Brikettieren von Metallen sich versteckende Technik der Benutzung der zwischen Kristallitenoberflächen wirkenden Adhäsionskräfte bei dem von Orbig und Schaller (1) erfundenen Verfahren, Wolframkristalle großer Länge, aber geringen Durchmessers durch reine Temperaturbehandlung von feinstem Wolframpulver herzustellen [Böttger (2)]. Dieses Pulver wird, wie von Groß und Blaßmann (3) beschrieben, mit Bindemitteln, die zunächst nur eine für die Weiterbehandlung erforderliche Kohärenz mit sehr geringer Zug- und Biegefestigkeit bewirken, zu Fäden der beabsichtigten äußeren Abmessungen gespritzt; diese Fäden werden dann durch eine Heizzone gezogen, die den darin befindlichen Fadenteil auf Temperaturen von etwa 2000° C bringt. Dabei entstehen einheitliche lange Kristalle, deren Länge von der Geschwindigkeit abhängt, mit der der Faden durch die Heizzone fortbewegt wird. Bei Über- oder Unterschreitung dieser Geschwindigkeit entstehen viele kleine oder mehrere große Kristalle, bei einer Geschwindigkeit von 3—4 m/min liegt das für die Herstellung möglichst langer Kristalle erforderliche Optimum. Groß und Blaßmann wiesen nach, daß der Vorgang als gerichtete Sammelkristallisation aufzufassen ist, indem sie die Teilchengröße des Ausgangspulvers zu $5 \cdot 10^{-6}$ cm feststellten und mittels Debye-Scherreraufnahmen den kristallinen Charakter des Pulvers zeigten, das sich demnach als kryptokristallin-kolloidal darstellt; das Kornwachstum in derartigen Gemengen gehe im allgemeinen so vor sich, daß eine Temperaturerhöhung eine Verdampfung der kleineren Partikeln zu den großen hervorrufe, da die zwischenliegende Atmosphäre in bezug auf die kleinen Körner untersättigt, in bezug auf die großen übersättigt sei. Ein in der Heizzone befindliches zufällig etwas größeres Individuum vergrößert sich danach zunächst durch Aufzehren seiner Nachbarn und wächst so, nachdem es größer als seine sämtlichen Nachbarkristalle geworden ist, unter Unterdrückung aller Nachbarkeime weiter, „solange ihm durch Vorrücken des Erhitzungsquerschnittes Fadenmaterial sehr viel kleinerer Korngröße in geeignetem Temperaturzustand dargeboten wird". Aus dieser Deutung folgt dann die beobachtete Existenz eines Optimums der Fortbewegungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der statistischen Korngrößenverteilung des hochdispersen Pulvers. Ein Einfluß der vektoriell verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten auf die Keimauslese ließ sich nicht nachweisen, wenngleich die Lage bestimmter Kristallrichtungen, nämlich der Oktaeder- und Rhombendodekaedernormalen in bezug auf die Nachbarschaft zur Fadenachse statistisch begünstigt erschien.

Die Wirkung des Thoroxyds, das dem Wolframpulver bei diesem Verfahren in Mengen von einigen Prozent zugesetzt werden muß, scheint von prinzipieller, hierbei aber nicht näher bekanntgewordener Bedeutung zu sein. Näher eingegangen darauf ist Jeffries (4) bei seinen umfassenden Untersuchungen über die Strukturänderungen, die Stäbe größerer Abmessungen

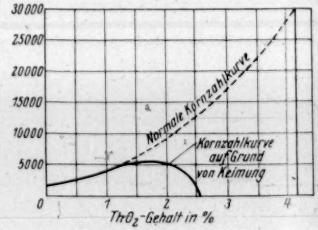


Fig. 1. Änderung der Korngröße von Wolfram mit dem ThO_2-Gehalt bei 12 Minuten Erhitzen auf 3200° C (Jeffries (4)).

aus Wolframpulver, nämlich von mehreren Quadratmillimetern Kantenlänge, bei Stromerhitzung erleiden. Allerdings fand hierbei keine Fortbewegung des Stabes durch eine Heizzone statt, jedoch wurde durch Variation der Temperatur und Zeit der Erhitzung sowie des Thoroxydgehaltes genügend Einblick in die maßgebenden Faktoren gewonnen; die Ergebnisse sind in Fig. 1 schematisch dargestellt. Fig. 1 zeigt die Änderung der Korngröße in Abhängigkeit vom Zusatz an Thoroxyd, wenn das Wolframpulver 12 Min. auf 3200° C erhitzt wird. Die Wirkung des Thor-

oxyds, das als der typische Vertreter einer „Verunreinigung" eines Metalles gelten kann, faßt Jeffries so auf, daß dadurch der Widerstand der Kristallite gegen das Weiterwachsen vergrößert wird, ob auf rein mechanischem oder ob auf anderem Wege, sei dahingestellt. Die gestrichelte Kurve der Fig. 1 stellt den kontinuierlich wachsenden Widerstand gegen das Kornwachstum dar, bei 1,5—4,5 Proz. Thoroxyd tritt übertriebenes Kornwachstum, die sogenannte „Keimung" ein, die für jede Korngröße, Verunreinigungsmenge und Erhitzungszeit an eine bestimmte Temperatur, die Keimtemperatur, gebunden ist, wie Jeffries im einzelnen zeigt. Dies erklärt auch den Befund, daß je nach der Außentemperatur in einem Stab die Keime für die großen Kristalle in verschiedenen Zonen zwischen Mitte und Außenfläche liegen.

Jeffries unterscheidet von dem Wachstum der Kristallite das vorangehende Zusammensintern der einzelnen Teilchen, das bei einer niederen Temperatur von etwa 2400—2500° C innerhalb weniger Minuten vollständig ist. Dieses Sintern besteht in einem Schließen der Hohlräume. Die hierfür wirksamen Kräfte sind an sich wohl dieselben, allgemein als Adhäsionskräfte bezeichneten, mit deren Untersuchung sich besonders Tammann, Sauerwald u. a. befaßt haben. Tammann (5) insbesondere hat darauf hingewiesen, daß die Voraussetzung sowohl für das Sintern als auch für die eigentliche Rekristallisation die Möglichkeit des Platzwechsels von Atomen oder Atomgruppen in den Kristallen ist, und daß die untere Temperaturgrenze für diese Möglichkeit mit der des Beginns der Rekristallisation zusammenfällt. Tammann und Mansuri (6) haben dies sehr lehrreich dadurch demonstriert, daß sie in losen Metallpulvern einen Rührer mit konstanter Umdrehungskraft laufen ließen und feststellten, bei welcher Temperatur der Rührer nicht mehr bewegt wurde. Bei leicht oxydablen Metallen (Antimon, Zink, Kadmium, Aluminium) lag diese Temperatur 20—60° höher, wenn die Rührung bei Erhitzung in Luft statt in Wasserstoff stattfand, ein Zeichen für den hemmenden Einfluß sich bildender Oxydschichten, auch trat aus dem gleichen Grunde bei feineren Pulvern von Kupfer, Zink und Antimon das Stehenbleiben des Rührers erst bei höheren Temperaturen ein als bei gröberen. Die betr. Temperaturen stimmen etwa mit den von Credner (7) bestimmten überein, bei denen das elektrische Leitvermögen zuzunehmen beginnt.

Den Einfluß von Preßdruck und Glühdauer auf die Festigkeit, Dichte und Dehnung synthetischer Metallkörper aus Pulvern von Eisen, Kupfer oder Nickel untersuchten Sauerwald und Jaenichen (8). Aus den Versuchen geht hervor, daß bei Annäherung zweier Kristalle an den gegenseitigen Wirkungsbereich der Gitterkräfte die Verfestigung nur noch eine vom Oberflächenabstand abhängige Materialkonstante darstellt. Ein Beginn der Adhäsionswirkung in einem bestimmten Temperaturbereich läßt sich demgemäß auch nicht angeben. Von der Adhäsion unabhängig ist auch dann die von den Schwingungszuständen der Atome im Kristallgitter abhängende Rekristallisation, die sich auf den verschiedensten Wegen im ganzen Konglomerat durchsetzen kann. Dabei spielen nur die Entfernungen nächstliegender Oberflächen eine Rolle; diese Entfernungen werden als vom Preßdruck ziemlich unabhängig gefunden.

Überlegungen mehr energetischer Natur führten Alterthum (9) zu dem Schluß, daß durch genügend lange Erhitzung bei möglichst hoher Temperatur jedes Kristallitenagglomerat zu einem Einkristall kristallisieren muß; nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist ein System nämlich erst dann stabil, wenn die freie Energie ein Minimum ist. Die einzige hier in Frage kommende Energie ist die Oberflächenenergie, die, soweit man übersehen kann, erst bei einem Einzelkristall zu einem Minimum wird. Auf Grund dieser bereits von Curie (10) u. a. angestellten Überlegungen, deren Bestätigung für das theoretische Verständnis der Rekristallisation von grundlegender Bedeutung wäre, gelang es, Stäbe auch aus gewöhnlichem, praktisch reinem und völlig thoroxydfreiem Wolframpulver durch Erhitzen in Wasserstoff bei wenig unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen in einen oder wenige große Kristalle zu verwandeln, wenn man nur die Erhitzung lange genug, oft mehrere Stunden, durchführte. Sind mehrere große Kristalle unter Aufzehrung aller kleineren ausgewachsen, so vereinigen sich die großen nicht mehr weiter. Das Wachsen jedes einzelnen Kristalls erfolgt mit meßbarer, durch Abätzen in jedem Stadium zu verfolgender Geschwindigkeit, die im allgemeinen umso größer ist, je höher die Temperatur ist. Bedingung für das Weiterwachsen ist, daß das umgebende kleinkristalline Material nicht inzwischen schon zu großkörnig wird, sonst hört das Wachstum der Keime auf, und zwar bei einem Dispersitätsgrad von etwa 0,1 mm. Die Sammelkristallisation läßt sich demnach als ein Reaktionsvorgang: Polykristall — Einkristall in einem Einstoffsystem auffassen, bei dem energetisch nur Veränderungen der Oberflächenenergien auftreten. Alterthum (11) hat daher für diese Vorgänge die Bezeichnung Oberflächenrekristallisation eingeführt. Die Zeit bis zum Auftreten des oder der ersten Keime und deren Zahl ist temperaturabhängig nach Art folgender Aufstellung:

t° C	Keimzeit in Minuten	Kristallzahl
3000	180	42
3100	110	37
3200	45	44

Die Abhängigkeit der Keimzeit von der Temperatur ist ganz im Sinne obiger Auffassung analog der entsprechenden Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einstellung chemischer Gleichgewichte, die Kristallzahl ist unabhängig und demnach von anderen Faktoren beeinflußt. Als solcher konnte besonders der Einfluß des umgebenden Gases festgestellt werden; der Vorgang trat nämlich nur in einer Wasserstoffatmosphäre auf und blieb in Stickstoff aus, bzw. führte dort nur zu einer allgemeinen Kornvergröberung. Dies deutete auf einen zweiten Vorgang, nämlich eine Reduktion oxydischer Zwischenschichten (*CaO*) zu Metall hin, das leichter verdampft als das in Stickstoff unreduziert bleibende Oxyd. Darüber hinaus ließ sich zeigen, daß man durch einen Sauerstoffpartialdruck des umgebenden Wasserstoffs die Zahl der entstehenden Kristalle vermindern und bei einem bestimmten, für jeden Wolframposten verschiedenen O_2-Gehalts (durch H_2O-Zusatz) zu einem einzigen Kristall gelangen kann. Ganz im Sinne dieses mehr sekundären Einflusses traten die ersten Keime bei den untersuchten Stäben an den Kanten auf und wuchsen von dort weiter, während sie bei Fehlen eines äußeren Einflusses im Innern an den heißesten Stellen zuerst auftreten sollten; dies letztere war erst der Fall bei weitgehendst gereinigtem, also von oxydischen Zwischenschichten befreitem Wolframpulver, an dem dann wieder im Einklang mit obiger Auffassung die Zahl der Keime unabhängig von der Gasatmosphäre und nur temperaturbedingt war. Von dem bei der Herstellung der Stäbe angewandten Preßdruck waren sowohl Kristallzahl wie -zeit in weiten Grenzen unabhängig, in Übereinstimmung mit der bereits früher erwähnten Auffassung von Sauerwald und Jaenichen (8). Die Keimbildung faßt Alterthum auf Grund seiner Versuche als eine Häufung mehrerer Vorgänge auf, die mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufen, von denen die langsamste für den Gesamtablauf maßgebend wird; wenn chemische Einflüsse präponderieren, ist der Angriffspunkt dieser Einflüsse Sitz der ersten Keime. Allgemein tritt als Keim ein Kristall auf, der seine Nachbarn an Größe übertrifft und sich einordnet. Über die diesen Vorgang bestimmenden kristallographischen Kräfte wird später (S. 324) zu reden sein.

Eine Abhängigkeit der Oberflächenkristallisation von der Korngröße des Ausgangsmaterials stellten wohl erstmalig Tarjan und Tury (12), und zwar an thoroxydhaltigem Wolframpulver fest. Eingehende Untersuchungen darüber hat Hüniger (13) angestellt, indem sie das Wolframpulver auf verschiedene Weise reduzierte und so die Größe und Größenverteilung des Ausgangsmaterials, und zwar von Wolfram mit und ohne Thoroxyd variierte. Dadurch sowie durch verschiedene Behandlung des Pulvers, wie Sieben, Mischen und Mahlen, konnte die Bildung großer Kristalle und der ganze Verlauf der Oberflächenkristallisation in nicht ohne weiteres durchsichtiger Weise beeinflußt werden; auf Grund dessen bezeichnet Hüniger eine vollständige Analyse der dabei wirksamen Vorgänge resigniert als einen unfruchtbar erscheinenden Versuch.

Bei allen bis jetzt erwähnten Untersuchungen bestand die Möglichkeit, daß der bei der Herstellung der Ausgangskörper angewandte Preßdruck von maßgebendem Einfluß ist; maßgebend insofern, als er eine Deformation einiger Kristalle bewirken und damit Keime hervorbringen könnte, womit dann keine Abgrenzung der erwähnten Fälle gegenüber solchen von Bearbeitungsrekristallisation gegeben wäre, was auch für die theoretische Behandlung der ganzen Frage von entscheidender Bedeutung ist. Es wurde nämlich auf Grund von an gegossenen Metallen einwandfrei gemachten Erfahrungen von vielen Seiten behauptet, daß in nicht bearbeiteten Metallen, also auch in Pulvern, keine Rekristallisation auftreten könne; und eine dahingehende Möglichkeit des Einflusses des Preßdruckes könne durch die Versuche nicht als vollständig ausgeschlossen angesehen werden, was ohne weiteres zugegeben werden muß. Ein Versuch, bei dem ein Preßdruck auf das rekristallisierende Material aber überhaupt nicht ausgeübt wurde, ist von Koref (14) ausgeführt worden: Beim Niederschlagen von Metallen aus der Gasphase, z. B. von Wolfram aus einem Gemisch von Wolframhexachlorid und Wasserstoff, wird das Wolfram an einem schwach glühenden Draht niedergeschlagen. Der aufwachsende Niederschlag nimmt dabei die Struktur des Kerndrahtes an. Wird als solcher aber gewöhnlicher gezogener Wolframdraht verwendet, der aus zahlreichen miteinander verflochtenen Faserkristallen besteht, so bildet jedes Stück der an der Oberfläche des Drahtes liegenden Faserkristalle den Keim für das Anwachsen eines einzelnen Kristalls, eine große Zahl kleiner selbständiger Kristalle wächst von dem Kerndraht her als Mantel strahlig und ohne sich zu vereinigen aus. Erhitzt man nunmehr einen so bewachsenen Draht 15 Minuten auf 2500° C, so vereinigen sich die zahlreichen kleinen Kristalle des strahligen Mantels zu wenigen großen Kristallen; eine keimende Wirkung durch Vereinigung der Faserkristalle war durch Wahl eines Kerndrahtes mit

schwer flüchtigen oxydischen, rekristallisationshemmenden Zusätzen ausgeschlossen; der Korndraht zeigte auch nur eine ganz geringfügige Kornvergrößerung. Das kleinkristallin niedergeschlagene und im Sinne einer Deformation nachher keinesfalls irgendwie beeinflußte Material des Mantels war also rekristallisiert, womit die Möglichkeit des Auftretens einer Oberflächenrekristallisation ohne mechanische Bearbeitung prinzipiell bewiesen ist. Ein zusätzlicher Einfluß des Preßdruckes im Sinne einer Deformation ist damit bei den früher beschriebenen Versuchen nicht von der Hand zu weisen. Einen solchen hat aber Sauerwald (15) in einer ungefähr gleichzeitig erschienenen Arbeit ausgeschlossen, indem er zunächst bei der Herstellung von Pastillen aus Eisen, Kobalt, Kupfer und einer Reihe anderer Metalle den Druck von sehr hohen Werten herab variierte und schließlich auch Pulver in ein Quarzrohr stopfte, um den Fall eines völligen Fehlens von Druck zu realisieren. Außerdem wurden Pastillen aus den betreffenden Oxyden hergestellt und diese erst mittels Wasserstoff zu Metall reduziert. Dann wurde durch Verfolgung des Kristallgefüges bei Temperaturerhöhung der verschieden stark gedrückten Pastillen festgestellt, daß Wachstum unabhängig von den Herstellungsbedingungen, und zwar sowohl vom Preßdruck als auch von der Art der Reduktion auftrat, falls die Erhitzung in neutraler oder reduzierender Atmosphäre vorgenommen wurde. Die Temperatur des ohne Kornvergrößerung erfolgenden Eintretens erhöhter Festigkeit war dagegen um so niedriger, je größer der bei der Herstellung angewandte Druck gewesen war; dieser wirkt also nur auf die vorangehende Annäherung der Teilchen, nicht aber als Deformation auf die eigentliche Rekristallisation.

II. Bearbeitungrekristallisation.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Erscheinungen tritt eine zweite, bekanntere Form der Rekristallisation in gegossenen Metallen auf, wenn diese nach vorangegangener verformender Bearbeitung geglüht werden. Dieses alte Verfahren diente in der Technik der Metallbearbeitung durch Walzen, Ziehen oder Hämmern dazu, die Sprödigkeit des verformten Metallstückes, die allmählich durch die Verarbeitung auftrat, wieder zu beseitigen. Erst später erkannte man, daß mit diesen schwer zu erklärenden Änderungen der Festigkeit auch solche rein struktueller Art einhergehen, Anomalien, die sich in der Technik störend bemerkbar machten oder von ihr entsprechend ausgenutzt wurden, haben das Interesse an den zugrunde liegenden Vorgängen geweckt und letzten Endes dazu geführt, daß man heute auch vom physikalischen Standpunkte aus diesen bis dahin nur technologisches Interesse erweckenden Fragen nicht mehr völlig hilflos gegenübersteht.

Man kann den Beginn dieser Erkenntnis mit der klassischen Untersuchung von Czochralski (16) über die Rekristallisation des Zinns datieren, in der zum ersten Male systematisch die variablen Parameter erkannt und bestimmt wurden, von denen die Erscheinung abhängt. Diese Parameter sind die Verformung, die das Werkstück erlitten hat, und die z. B. als Stauchgrad in Hundertteilen der Abmessungen des Ausgangsstückes angegeben werden kann, und die Temperatur, bei der das nachherige Ausglühen erfolgt. Die Zeit hat einen großen Einfluß, der aber fast verschwindet, wenn nur so lange geglüht wird, daß die neugewachsenen Kristalle gut ausgebildet sind. Die Größe dieser Kristalle, die im Mittel als gleich groß angesehen werden können, hängt eindeutig nur von den genannten beiden Faktoren, dem Grad der Kaltbearbeitung und der Temperatur des Ausglühens ab und ist z. B. unabhängig von der Korngröße des Ausgangsmaterials, d. h. des gegossenen Metallstückes. Diese verhältnismäßig einfachen Gesetzmäßigkeiten hat Czochralski denn auch in Form eines dreidimensionalen Diagramms gebracht, das sog. Rekristallisationsdiagramm, wie es für

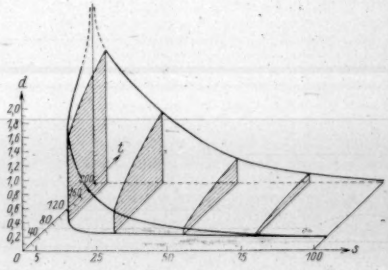


Fig. 2. Rekristallisationsdiagramm des Zinns (Czochralski (16)).

Zinn in Fig. 2 dargestellt ist. Danach ist die erreichte Korngröße um so größer, je geringer der Stauchgrad und je höher die Glühtemperatur. Unterhalb einer bestimmten Temperatur tritt keine Rekristallisation mehr ein, diese Temperatur ist jedoch keine scharfe Grenze, sondern ein Temperaturgebiet, in dem das Wachsen der Kristalle erst nach längeren Zeiträumen auftritt, der im Diagramm nicht zum Ausdruck kommende Einfluß der Zeit also besonders stark wird. Entsprechende Diagramme sind dann von Rassow und Velde für Kupfer (17) und Aluminium (18), von Oberhoffer und Oertel (19) für Elektrolyteisen aufgestellt worden; Hanemann (20) hat

dann später die Deformation nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei der Temperatur des nachfolgenden Ausglühens vorgenommen. Die strenge Allgemeingültigkeit des von Hanemann hierbei für Eisen und Kupfer gefundenen hyperbolischen Verlaufs der Rekristallisationskurve wurde später von Feussner (21) bestritten, der durch ähnliche Versuche an Silber und Platin zeigte, daß, wenigstens bei Silber, der Verlauf eher ein logarithmischer ist. Auch Feussner findet, daß die untere Temperaturgrenze der Rekristallisation ein Temperaturintervall ist.

Die Tatsache, daß bei aus dem Schmelzfluß erstarrten Metallen eine Rekristallisation nur nach vorangegangener Verformung eintritt, hat früher dazu geführt, eine solche auch bei der bereits behandelten Oberflächenrekristallisation vorauszusetzen; wie wir bereits sahen, ist eine solche dort nicht vorhanden. Für Gußmetalle hat nun Fränkel (22) zeigen können, daß in der Tat ohne mechanische Beanspruchung keine Rekristallisation auftritt; er wählte dazu denkbar weitgehend gereinigtes Gold, um Hemmungen durch etwaige Verunreinigungen auszuschließen. Dieses unter Wasserstoff geschmolzene und erstarrte Gold wurde mehrere Stunden bei 1400° geglüht. Vor und nach dem Glühen waren die Umrisse der Kristalle gleich, die Reflexion jedoch häufig verschieden, so daß zwar eine Umorientierung innerhalb der einzelnen Kristalle, nicht aber Rekristallisation eingetreten war. Es ist ja schließlich auch nicht anzunehmen, daß, nachdem ein Metall beim Abkühlen aus der Schmelze alle Temperaturstufen bis zur Zimmertemperatur durchlaufen hat, eine Erhitzung auf eine dazwischenliegende Temperatur nun noch eine wesentliche strukturelle Veränderung hervorrufen sollte; ein Erfolg wäre vielleicht eher bei einem abgeschreckten Metall zu erwarten. Es handelt sich jedoch bei gegossenen Metallen stets um größere Kristalle als bei den kryptokristallinen Metallpulvern, bei denen die ohne mechanische Beanspruchung erfolgende Oberflächenrekristallisation beobachtet wurde, und auch hier kommt diese zum Stillstand, wird also gehemmt, wenn die Korngröße zu groß wird, das Gebiet der Gußkristalle also erreicht wird.

Diese hemmenden Wirkungen werden, etwas abweichend davon, von Tammann (23) auf sekundäre Ursachen zurückgeführt, nämlich auf nicht oder mit der Temperatur veränderlich lösliche Schichten von Fremdsubstanzen zwischen den einzelnen Kristallen; nur wenn diese durch die Bearbeitung zertrümmert werden, kann Kristallwachstum eintreten. Trotzdem Tammann das Vorhandensein dieser Zwischenschichten in einigen Fällen unmittelbar nachweisen konnte (24), kann man doch auf ihre Gegenwart allein nicht alle Hemmungserscheinungen zurückführen; sonst dürfte nämlich ein Einkristall, für dessen Zustandekommen ja das Vorliegen der Verunreinigungen in nicht hemmender Form Bedingung war, nach erneuter Bearbeitung und Ausglühen nicht wieder zu mehreren Kristallen rekristallisieren, was er nach vielen Erfahrungen (25) unzweifelhaft tut. Die Zwischenschichten haben aber, wie auch bei der Oberflächenrekristallisation, sicherlich in vielen Fällen eine Bedeutung, wie auch Smithells (26) nachweisen konnte.

Einige Beobachtungen, die von den nach Czochralski ziemlich eindeutig verlaufenden abweichen, hat Masing (27) als sekundäre erzwungene Rekristallisation bezeichnet; letztere wurde besonders beim Zinn und Zink beobachtet, führt meist zu besonders großen, bei der primären Rekristallisation niemals erreichten Kristallen und folgt entschieden anderen Gesetzmäßigkeiten als die primäre. Kürzlich haben aber van Arkel und Ploos van Amstel (28) zeigen können, daß die von Masing gegebene Deutung der Erscheinung nicht richtig sein kann. Sie wiesen vielmehr nach, was auch schon früher Alterthum (29) angenommen hat, daß ein Ineinandergreifen von Bearbeitungs- und Oberflächenrekristallisation vorliegt. Der Einfluß von Temperatur und Deformation auf die Rekristallisation des Aluminiums ist im einzelnen von Wetzel (30) eingehender bestimmt worden.

Die bisher genannten Untersuchungen lagen im allgemeinen in der Richtung, die Korngröße des rekristallisierten Materials als statistischen Endwert aufzufassen und seine Abhängigkeit von den variablen Parametern zu bestimmen. Es ist aber zweifellos, daß für die Entstehung der Endstruktur Einzelvorgänge maßgebend sind, die mit Statistik nichts zu tun haben. Ihnen geht eine andere Reihe von Forschern nach, von denen Jeffries und Archer (31), Carpenter und Elam (32) sowie Cook und Evans (46) genannt seien; Carpenter und Elam verfolgten u. a. das Wachsen und Verschwinden einzelner Kristalle von bearbeitetem Aluminium systematisch. In diesen experimentell sehr mühevollen Arbeiten kommt zum Ausdruck, daß während der Rekristallisation sowohl Aufzehrung durch vorhandene als auch das Entstehen anscheinend neuer Kristalle vorkommt. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen und die Schwierigkeit, einem Verständnis auf diesem Wege näher zu kommen, gehen wohl am besten aus dem Befund hervor, daß ein und derselbe Kristall auf der einen Seite abgebaut werden und gleichzeitig auf einer anderen Seite selbst einen anderen Kristall in sich aufnehmen kann. Die weiteren, vorwiegend von van Arkel (33) auf diesem Gebiet unternommenen Untersuchungen führen zu lehrreichen Aufschlüssen über die Keimbildung, auf die weiter

unten im Zusammenhang zurückgekommen werden soll. Van Arkel und van Bruggen (34) wiesen bei dieser Gelegenheit durch überzeugende Versuche an Aluminium nach, daß die Unabhängigkeit der Rekristallisationsstruktur von der Korngröße des Ausgangsmaterials im Sinne einer ausschließlichen Abhängigkeit vom Verformungsgrad nach Czochralski (16) nur unter dem Gesichtspunkt zu verstehen ist, daß man als Maßstab für den Verformungsgrad nicht die Längenänderung bei der Bearbeitung (z. B. Stauchgrad) wählt, sondern die dabei erreichte Verfestigung, gegeben durch die pro Querschnittseinheit angewandte Belastung; hierauf bezogen ist tatsächlich die bei gleichen Rekristallisationstemperaturen sich ergebende Kristallzahl stets dieselbe, gleichgültig ob das (vorher ausgeglühte) Ausgangsmaterial aus wenigen großen oder sehr vielen kleinen Kristallen bestand. Da bei gleicher Verformung nach Masing und Polanyi (35) die Verfestigung bei Einkristallen geringer ist als bei feinkörnigem Material, erklären sich jetzt die in dieser Hinsicht z. B. nach Karnop und Sachs (36) noch bestehenden Unstimmigkeiten.

Nach denselben Gedankengängen von van Arkel und van Bruggen (34) beruht ferner die bekannte Erscheinung, daß in Materialien mit verschiedenen Größen der Ausgangskristalle häufig „Einschlüsse" zurückbleiben; die weder als Kristallkeime gewirkt haben noch selbst von anderen Keimen aufgezehrt sind, darauf, daß bei der Bearbeitung diese von vornherein ihre Nachbarn an Größe übertreffenden Kristalle nicht denselben Grad von Verfestigung erreicht haben, wie ihre kleineren Nachbarn und so unterhalb der zur Rekristallisation notwendigen Deformationsschwelle bleiben. Sie werden demnach nicht von anderen Keimen aufgenommen, die Geschwindigkeit des Wachstums von anstoßenden Keimen in das zu wenig verfestigte Material ist zu gering; sie können aber andererseits nicht selbst als Keime wirken, weil nur ein nicht verformter Kristall dazu fähig ist, wie dieselben Verfasser zeigen konnten. Mit dieser Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen in verformtem Material, auf die später noch ausführlicher eingegangen werden soll, haben sich im Anschluß an ihre früheren Versuche (36) Karnop und Sachs (37) beschäftigt und die Vorgänge nach Möglichkeit durch Messen erfaßt. Schon früher hatte Hanemann (38) in Weicheisen für das Übergangsgebiet vom deformierten zum neugebildeten Kristallkorn ein geradliniges Zunehmen des Querschnittes der Einzelkristalle mit der Zeit festgestellt; die diesen Vorgang der Kornvergröberung vorhandener oder neugebildeter Kristalle kennzeichnende Geschwindigkeit selbst wächst im Temperaturbereich von 620—770° C annähernd exponentiell an. Karnop und Sachs (37) unterwarfen konisch geformte Stäbe aus besonders reinem Elektrolytkupfer, das nach Kontrollversuchen etwa fünfmal so schnell rekristallisierte wie weniger reines, verschiedenen Dehnungsbeträgen und beobachteten die Zunahme der Länge des rekristallisierten Teils mit dem Glühen bei verschiedenen Temperaturen. Infolge der Konizität der Stäbe war die Querschnittsverminderung und damit der aufgenommene Dehnungsbetrag örtlich verschieden, die Querschnittsverminderung an der Stelle der Rekristallisationsgrenze diente so als Maß der Dehnung, bis zu der in der angewandten Glühzeit Rekristallisation erfolgt war; die Berechtigung dazu ergab sich auch aus der Tatsache, daß Stäbe verschiedener Konizität zum gleichen Ergebnis führten. Aus dem Diagramm der Fig. 3, das in

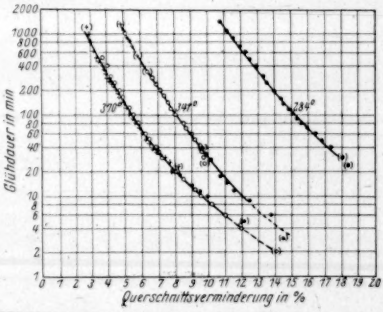


Fig. 3. Glühdauer in Abhängigkeit von der Querschnittsverminderung, bis zu der in konischen Kupferstäben Rekristallisation erfolgt (Karnop und Sachs (37)).

halblogarithmischem Maßstab dargestellt ist, ist zunächst zu entnehmen, daß es bezüglich der Temperatur eine scharfe untere Rekristallisationsgrenze, wie sie z. B. noch Czochralski (16) allerdings mehr in praktischer Hinsicht angenommen hatte, nicht gibt, sondern daß bei einer noch so niedrigen Temperatur innerhalb genügend langer Zeit Rekristallisation eintreten würde. Ebensowenig gibt es einen unteren „kritischen Verformungsgrad", unterhalb dessen keine Rekristallisation erfolgt, sondern nur ein je nach der Temperatur verschiedenes Gebiet kleiner Verformungsgrade, in dem die zur Rekristallisation erforderlichen Zeiträume praktisch sehr groß werden; zu letzterem Ergebnis waren, wie bereits erwähnt, ja auch schon van Arkel und van Bruggen (34) gekommen.

Zum Schluß dieses Abschnittes über die Bearbeitungsrekristallisation sei noch kurz über die Versuche zur Feststellung einer sog. Rekristalli-

sationswärme berichtet, deren Existenz von verschiedenen Seiten vermutet, besonders von Alterthum (11) in einer theoretischen Arbeit zur Diskussion gestellt worden war. Die Fragestellung lautet, ob die Verfestigung eines Metalles dessen Energieinhalt erhöht. Träfe dies zu, so wäre damit eine starke Stütze und Grundlage für die energetische Auffassung auch des mit der Entfestigung einhergehenden Vorganges, eben der Rekristallisation, gegeben. In ähnlicher Weise wie bereits viel früher Hort versuchten Farren und Taylor (40), diese Frage durch unmittelbare Versuche zu lösen, indem sie den bei der Dehnung von Stäben aufgewandten Energiebetrag mittels eines selbstregistrierenden Dehnungsapparates einerseits und aus der Temperaturerhöhung der Stäbe während der Dehnung die entwickelte Wärme andererseits bestimmten. In der Tat war diese Wärme bei den untersuchten Metallen geringer als die hineingesteckte mechanische Arbeit, und zwar bei Stahl um 13,5, Kupfer um 9,5, Aluminium um 7 und Aluminiumeinkristall um 5,5 Proz. Um diese Beträge müßte sich demnach der Energieinhalt der Stäbe beim Dehnen vermehrt haben. Diese Zunahme der latenten Wärme war am Anfang und Ende der Bearbeitung gleich, so daß die zunehmende Verfestigung auf die weitere Energieaufnahme ohne Einfluß ist. Eine Bestätigung dieser vielleicht noch mit Versuchsungenauigkeiten behafteten Ergebnisse von anderer Seite liegt noch nicht vor.

Auf andere Weise beantworteten Koref und Wolff (41) diese Frage; sie bestimmten die Auflösungswärme von gezogenem (d. h. zu nahe 100 Proz. verfestigtem) und rekristallisiertem Wolframdraht in alkalischer Ferrizyankaliumlösung. Die aufgenommene latente Rekristallisationswärme des gezogenen Drahtes müßte ja bei der Auflösung wieder mit frei werden. Die Auflösungswärmen waren jedoch innerhalb der Fehlergrenzen gleich, nämlich 263,9 Cal/g Atom für den gezogenen und 265,8 Cal/g Atom für den rekristallisierten Wolframdraht, also höchstens eine Abweichung in der verkehrten Richtung. Ein entsprechend negatives Ergebnis hatte auch die Bestimmung der Verbrennungswärmen von Wolframpulver und Wolframdraht durch van Liempt (42), die 193 Cal/g Atom für ersteres und 195 Cal/g Atom für letzteren betrugen, also Werte, die innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Es sei kurz erwähnt, daß ein entsprechender Effekt, allerdings für ein völlig anderes Material, von Heisenberg (47) gefunden worden ist, nämlich für die Verbrennungswärme von Viskose- und Azetatseide, und zwar eine Erhöhung der Verbrennungswärme durch Verspinnen unter Spannung um etwa denselben Energiebetrag, der für die Spannung aufgewendet worden war; Heisenberg selbst führt die Erscheinung aber auf einen Orientierungseffekt zurück.

Nach Geiß und van Liempt (43) würde sich eine Änderung des Energieinhaltes durch die Verfestigung ferner in der spezifischen Wärme äußern müssen, so daß sich damit ein direkter Weg zur Auffindung einer latenten Wärme zeigen würde. Von einem schon von Nernst (44) hervorgehobenen Zusammenhang zwischen Energieinhalt und elektrischem Widerstand ausgehend kann man die Änderung der spezifischen Wärme durch die Verfestigung sogar vorausberechnen, wenn man den Einfluß der letzteren auf den elektrischen Widerstand kennt. Unter dieser Voraussetzung berechnen Geiß und van Liempt (43) für Nickel und Wolfram eine Änderung der spezifischen Wärme durch die Verfestigung um nur 0,5 Proz., und in der Tat liegen die kalorimetrisch festgestellten Werte innerhalb dieser Fehlergrenzen, so daß hiernach keine experimentelle Entscheidung möglich ist. Auch Eucken und Werth (45) haben bei Kupfer und Nickel nach Unterschieden der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen gesucht, aber nur Abweichungen in der nicht zu erwartenden Richtung gefunden. Aus der Erhöhung, die die elektromotorische Kraft bei starker Kaltbearbeitung erfährt, berechnen Masing und Polanyi (90) die Änderungen der freien Energie, die z. B. für Kadmium und Zink 10, für Blei 6, für Silber 20 und für Wismut 40 cal. pro Grammatom betragen, also Werte, die kalorimetrisch in der Tat nicht mehr faßbar wären.

III. Theorie der Rekristallisation.

Die Grundlagen für eine theoretische Behandlung der vorliegenden Fragen haben sich in jahrzehntelangen Untersuchungen verschiedenster Seiten herausgeschält, ohne daß jedoch eine abschließende Theorie vorläge, die alle Erscheinungen widerspruchsfrei deutet. Immerhin hat sich gezeigt, daß es im wesentlichen darauf ankommt, die der Rekristallisation vorausgehende Verfestigung, eine bisher nur technologisch wertvolle Eigenschaft, auch physikalisch zu verstehen; die eigentliche Rekristallisation, die im allgemeinen mit der Entfestigung einhergeht, kann dann von den verschiedensten Standpunkten aus beleuchtet werden. Man kann einmal die Gesetze der Bildung der Keime oder ihr Vorgegebensein untersuchen und ihr Wachstum weiterverfolgen, man kann diese Wachstumserscheinungen in Abhängigkeit von der Kristallrichtung erforschen, man kann die die Rekristallisation hemmenden Kräfte analysieren oder man kann schließlich versuchen, die die Erscheinung selbst bedingenden Triebkräfte aufzufinden und zu untersuchen, welchen Anteil die verschiedenen Faktoren zur Rekristallisation beitragen.

Besonders eingehend sind alle diese Fragen von Tammann (23, 99) behandelt worden, der als wesentliche Hemmung mangelnde Berührung von Kristallen infolge zwischengelagerter Fremdsubstanzen auffaßt; als treibende Kraft wirkt dagegen das Bestreben verschieden orientierter Kristalle, den Gleichgewichtszustand, parallel orientierte Netzebenen, zu erreichen. Weiter ausgebaut wurde diese Anschauung insbesondere von Vogel (50), der Rekristallisation, Kornwachstum und Grenzenverschiebung von Kristalliten in metallischen Konglomeraten nur als verschiedenartige, unter verschiedenen Bedingungen verlaufende Äußerungen desselben allgemeinen Vorganges, nämlich des gegenseitigen Auf- und Abbaues sich berührender Kristalle aufgefaßt wissen will. Derselben Anschauung, allerdings mehr für Ionenkristalle, ist auch neuerdings Kossel (51), der den Aufbau eines Kristalls in irreguläre (z. B. nur an der Oberfläche vorkommende) und wiederholbare, d. h. im Innern des Gitters erfolgende Schritte einteilt, nachdem schon Stransky (52) unabhängig davon auf die Bedeutung der ersteren, die er „Einzelschritte" nennt, aufmerksam gemacht hatte. Zu einer Deutung der Gesetzmäßigkeiten der Rekristallisation hat dieser Weg jedoch noch nicht geführt, insbesondere noch nicht zu einem Verständnis der Czochralskischen (16) Rekristallisationsdiagramme: Abhängigkeit der Zahl der entstehenden Keime von der Glühtemperatur und dem Dehnungsgrad bzw. nach van Arkel (34) von der Verfestigung, Unabhängigkeit von der Korngröße des Ausgangsmaterials. Die hier gleichfalls festgelegte Zunahme der Rekristallisationskeime mit dem Verformungsgrad ist ferner nicht verträglich mit all denjenigen Anschauungen, nach denen die bei der Verfestigung unverändert gebliebenen oder am wenigsten veränderten Kristalle die Zentren für das Wachstum bilden sollen. Dann müßten nämlich mit steigender Verfestigung immer weniger statt, wie gefunden, mehr Kristalle entstehen, auch dürfte nicht das Wachstum stets von den am stärksten verformten Stellen aus auftreten, wie es nach zahlreichen Beobachtungen der Fall ist. Außerdem dürfte dann ein zu 100 Proz. homogen verfestigtes Konglomerat, das zum mindesten vorstellbar ist, wegen Mangels an Keimen überhaupt nicht rekristallisieren. Andererseits sprechen, wie wir gesehen haben, zahlreiche Beobachtungen dafür, daß die Keime, wie auch die aus ihnen entstandenen Kristalle, unverfestigte Gitterbereiche sind. Seit langer Zeit sind als „treibende Kräfte" für die Rekristallisation die Oberflächenspannungen zur Diskussion gestellt worden, die im Falle der sog. Oberflächenrekristallisation bei Beseitigung aller sonstigen Hemmungen auch tatsächlich zur Deutung (9) der Erscheinung ausreichen, daß der stabile Endzustand erst beim Einkristall erreicht ist: Der energiereichere Zustand der kleinen Kristalle ($< 0{,}1$ mm) geht nach dem zweiten Hauptsatz in den energieärmeren der größeren Kristalle über, bei geeigneter Leitung des Vorganges auch schließlich in den bezüglich Oberflächenenergie energieärmsten, den Einkristall. Dieselbe Oberflächenenergie kann nun allerdings bestimmt nicht die treibende Kraft bei der Bearbeitungsrekristallisation sein, da ja nicht bearbeitete, nur aus dem Schmelzfluß erstarrte Metalle nicht rekristallisieren; daran werden sie nämlich durch ihre gegenüber dem Einkristall bereits zu klein gewordene Differenz an Oberflächenenergie gehemmt. Es fragt sich nun, ob sie nicht durch die Bearbeitung eine Energievermehrung erfahren, die sie in einen in anderem Sinne instabilen Zustand versetzt. Gegen eine bloße Zertrümmerung, die ja dieselbe Wirkung haben würde, sprechen sehr viele Beobachtungen, vor allem die Zunahme der Verfestigung, die damit wohl in unlösbarem Widerspruch steht. Die Energievermehrung wird vielmehr nach Alterthum (11), der auf dieser Basis zu einer Theorie gelangte, die das Czochralskische Rekristallisationsdiagramm vollständig verstehen läßt, durch die Bearbeitung hervorgerufen und ist an die Verfestigung gebunden, die ja nach van Arkel (34) das eigentliche Maß für die Bearbeitung ist. Diese bei der Bearbeitung graduell aufgenommenen Energiebeträge bedingen dann eine thermodynamische Instabilität gegen den unverfestigten Ausgangszustand und bilden die treibende physikalische Kraft für den Übergang zu den letzteren, der bei genügend hoher Temperatur dann spontan erfolgt. Die Analogie zur Oberflächenrekristallisation liegt nur darin, daß hier wie dort die treibende Kraft in dem Streben nach einem energieärmeren und daher thermodynamisch stabileren Zustand liegt, die Kräfte selbst jedoch sind in beiden Fällen völlig verschieden und haben zunächst nichts miteinander zu tun, ebensowenig daher auch die Vorgänge selbst, wenngleich auch die formale Übereinstimmung sehr weitgehend sein wird. Aus diesem Grunde und um ein genügend klares Bild der vielfach analogen Erscheinungen zu haben, war eingangs die Phänomenologie beider Erscheinungsgruppen eingehend gegenübergestellt worden. Hier wie dort handelt es sich also um den Vorgang der Keimbildung und der Kornwachstumsgeschwindigkeit der gebildeten Keime aus dem verfestigten oder infolge extrem großer Oberflächenspannungen instabilen Zustand unter dem Einfluß der Temperatur. Die Stufen verschiedener Verfestigungsgrade stellen ebenso wie die verschiedener Korngröße eine kontinuierliche Reihe verschiedener Phasen mit verschiedenem Energieinhalt dar, wobei im ersteren

Falle der Nullzustand das unverfestigte Kristallaggregat, im anderen der Einkristall ist. Natürlich kann auch das unverfestigte Kristallaggregat noch in den Einkristall übergehen, dies hat jedoch zunächst nichts mit der Bearbeitungsrekristallisation zu tun. Es handelt sich hier also vielleicht um ein System mit mehreren möglichen Gleichgewichtszuständen im Sinne v. Raschewskys (66). Diese Auffassung steht auch nicht etwa im Widerspruch zur Phasenregel; denn die Existenz eines derart instabilen Materials bei gewöhnlicher Temperatur wird nur durch die zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit des Überganges in den stabilen Gleichgewichtszustand ermöglicht. Die Phasenregel gilt eben nur für den Gleichgewichtszustand und fordert eher geradezu die Rekristallisation der verfestigten Kristalle. Das neue an der Vorstellung ist die energetische Auffassung der Verfestigung, die von R. Becker (55) später bestätigt worden ist.

Die Rekristallisation ist also der Bildung einer neuen Phase analog, wie sie von anderen rein physikalischen Vorgängen, wie dem Erstarren von Schmelzen, der Kondensation aus dem Dampfzustand u. v. a. her bekannt ist. Während es sich bei diesen Vorgängen aber um das Freiwerden einer meßbaren Energiegröße handelt, hat man es bei dem Freiwerden der Rekristallisationswärme, wie bereits dargelegt, mit unmeßbar kleinen Energieänderungen zu tun, von denen wir nur angenommen haben, daß sie proportional

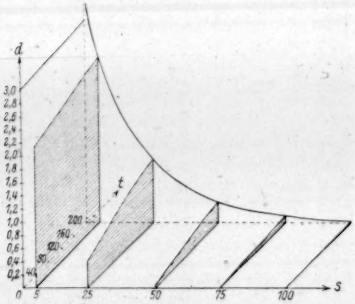


Fig. 4. Rekristallisationsdiagramm des Zinns nach der e-Funktion berechnet (Alterthum (11)).

dem Grade der Verfestigung sind. Da es sich bei der Keimbildung im obigen Sinne offensichtlich um eine thermische Schwankungserscheinung handelt, auf Grund deren der jeweilige Übergang in den stabileren Zustand erfolgt, hat Alterthum (11) versucht, die Übergangswahrscheinlichkeit durch eine Maxwellsche e-Funktion darzustellen, wie sie ähnlich für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei chemischen Vorgängen auftritt; diese Instabilität ist dann das Maß für die Kernzahl $Z = c \cdot e^{\frac{n \cdot V}{R \cdot T}}$, worin c eine Konstante, $n \cdot V$ eine mit steigender Verfestigung V kontinuierlich wachsende Energiemenge pro Grammol darstellt. Von einer derartigen Formel muß man vor allem fordern, daß sie dem Czochralskischen R. D. gerecht wird. In Fig. 4 ist daher die obige Beziehung, auf Korndurchmesser d in Millimeter mittels der Gleichung $d = 10 \sqrt[3]{\frac{v}{Z}}$ umgerechnet (v = Atomvolumen), für Zinn dargestellt. Aus dem Vergleich mit Fig. 3 ergibt sich in der Tat weitgehende Übereinstimmung mit dem Cz. R. D., z. B. der nahezu quantitativ richtige Verlauf der Korngröße mit der Temperatur und dem Stauchgrad, an Stelle dessen man im Sinne von van Arkel (34) den Verfestigungsgrad setzen müßte. Nur der schroffe Abfall der Korngröße im Gebiet der sog. unteren Rekristallisationstemperatur ist nach der Formel weniger steil, wie es auch nach den Untersuchungen von Feußner (21) sowie Karnop und Sachs (37) der Fall sein sollte. Für geringe gegen Null konvergierende Bearbeitungsgrade ist allerdings aus der Formel kein Abfall der Korngrößen zu erkennen, eine untere Deformationsschwelle tritt also nicht auf und ist auch nicht zu erwarten, da diese ja nach van Arkel und van Bruggen (34) nur durch mangelnde Wachstumsgeschwindigkeit, nicht aber durch Mangel an Keimen bedingt ist, eine Auffassung, die allerdings noch etwas zu modifizieren sein wird (S. 324). Die Wachstumsgeschwindigkeit ist aber, worauf besonders Cook und Evans (46) hingewiesen haben, in dieser Theorie eigentlich nicht berücksichtigt. Nicht ganz so gut ist die Übereinstimmung der Formel mit den Versuchsergebnissen bei anderen Metallen, z. B. Kupfer, Eisen und Aluminium.

Aus dem Verlauf der Kurven ergibt sich nun die Rekristallisationswärme $n \cdot V$ für maximale Verfestigung, bei Zinn zu 13000 und bei Kupfer zu 18000 cal, also dem sieben- bis achtfachen der Schmelzwärme. Diese Werte liegen bestimmt nicht innerhalb der Meßfehler der bereits besprochenen Energiebeträge, die bei der Rekristallisation frei werden, und sind demnach nicht etwa als Änderungen der freien Energie aufzufassen. Sie sind vielmehr nach Alterthum (53) Aktivierungswärmen, wie sie aus der Theorie der chemischen Reaktionen bekannt sind (vgl. z. B. J. Eggert, Lehrb. d. phys. Chem., 2. Aufl., S. 455); dort hat sich z. B. nach Trautz (56) ebenfalls gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der wirksamen Zusammenstöße durch eine Funktion $e^{\frac{q}{R \cdot T}}$ darstellbar ist, in der q ein Mehrfaches der eigentlichen Reaktionswärme beträgt. Ob es sich bei

der Keimbildung in verfestigten Metallen nun nur um thermische Schwankungen von der Größenordnung der Aktivierungswärme oder um unmittelbare Aktivierung einzelner Zentren durch die Verfestigung selbst handelt, sei weiteren Untersuchungen vorbehalten; es sei nur darauf hingewiesen, daß man bei chemischen Reaktionen annimmt, daß die Aktivierungswärme auf den gerade reagierenden Molekülen oder Atomen angehäuft sein muß, damit die Reaktion stattfindet. Man kann aus dieser Anschauung heraus eine Vorstellung über die Zahl n der Atome gewinnen, die zur Entstehung eines Keimes zusammenwirken müssen; die meßbare Rekristallisationswärme dürfte nämlich nach R. Becker (55[4]) für maximale Verfestigung höchstens 1 Proz., nach Fahrenhorst und Schmid (88) bei Zink 2,3 Proz. der Schmelzwärme Q_s, also pro Atom $\frac{Q_s}{100}$ bzw. $\frac{Q_s \cdot 2{,}3}{100}$ betragen, während sich für die Aktivierungswärme etwa $7 \cdot Q_s$ ergab. Die zu einem Keim zusammentretenden Atome müssen demnach den Energiebetrag $\frac{n \cdot Q_s}{100}$ bzw. $\frac{n \cdot Q_s \cdot 2{,}3}{100}$ besitzen, und aus der Gleichsetzung dieses Ausdruckes mit der Aktivierungswärme ergibt sich die Zahl der zur Keimbildung nötigen Atome zu $n = 700$ bis 1600, eine Anzahl, die wohl mit unseren sonstigen Vorstellungen darüber übereinstimmen dürfte.

Einen anderen Hinweis auf diese Vorstellung der Energieaufnahme bei Verfestigung geben auch die bekannten neueren Anschauungen über die Wirksamkeit fester Katalysatoren sowie die von Tammann (105) hervorgehobene Beobachtung, daß chemische Reaktionen an verfestigten Metallen schneller angreifen als an unverfestigten. In gleicher Richtung weisen ferner die Anschauungen von Volmer und Weber (57) über die Keimentstehung an Phasengrenzflächen hin, die für diesen weit allgemeineren Fall zu einer ganz ähnlichen Formulierung gelangen. Für diesen Zusammenhang sprechen auch zahlreiche Beobachtungen an wenig verfestigten Metallen, bei denen die neuen Keime vorwiegend an den noch sichtbaren Stoßstellen zweier Kristalle entstehen. Hier dürfte es sich jedoch um Keimbildung auf Grund von Oberflächenrekristallisation handeln. Für diese Art von Keimbildung gilt nach der Auffassung von Alterthum summarisch die formal gleiche Beziehung $Z = c \cdot e^{\frac{n \cdot O}{RT}}$, worin aber $n \cdot O$ die mit kleiner werdender Korngröße graduell wachsende Oberflächenenergie bedeutet. Für die Oberflächenrekristallisation scheinen aber nach den Beobachtungen die Wachstumsgeschwindigkeiten mindestens von gleichem Einfluß zu sein wie die Keimbildungsgeschwindigkeiten. Im übrigen folgt aus dieser, die ganze Gruppe beider Erscheinungen beschreibenden Auffassung, daß in rekristallisierten Metallen die entstandenen Kristalle so klein werden können, daß sie allein auf Grund ihrer Oberflächenenergie wieder wachsen bzw. neue Keime bilden können, wodurch wieder viele Fälle der Praxis erklärt werden, z. B. die von Masing (27) beobachtete sekundäre Rekristallisation.

In entsprechender Weise wie Alterthum führt R. Becker (55) die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Keimbildung auf thermische Schwankungen des verformten Gitters zurück und macht dabei besonders auf die schon immer von Tammann (5) hervorgehobene Vorbedingung der Platzwechselmöglichkeit im Gitter für die Rekristallisation aufmerksam. Dieser Platzwechsel ist von Hevesy (58) in seinen bekannten Untersuchungen über die innere Selbstdiffusion von Metallen mittels radioaktiver Methoden genauer verfolgt worden. Die Temperaturabhängigkeit entspricht der einer Reaktionsgeschwindigkeit, ist also durch eine e-Funktion darstellbar, während die Bearbeitung überhaupt Vorbedingung für das Auftreten einer Selbstdiffusion zu sein scheint; letztere findet nämlich in einem Blei-Einkristall mit unmeßbar kleiner, in einem gewalzten polykristallinen Blei dagegen mit einer mindestens 10^4mal größeren Geschwindigkeit statt. Auch nach Smekal (59) sind im ungestörten Gitter Platzwechselvorgänge, die ja die atomare Grundlage der Selbstdiffusion bilden, nicht möglich. Geiß und van Liempt (60) zeigten ähnliches an der Diffusion gitterähnlicher Metalle. Tammann und Salge (61) stellten ferner fest, daß der Temperaturbereich des beginnenden Verschwindens der Hochglanzpolitur infolge Platzwechsels der Atome mit dem des Beginns der Rekristallisation bei den Metallen Eisen, Nickel und Aluminium weitgehend zusammenfällt. Und schließlich hat neuerdings Jost (62) nachgewiesen, daß die Diffusion z. B. von Gold in Silber ein reiner Gittereffekt ist und nicht auf Nebeneinflüssen beruht.

In der Erhöhung der Häufigkeit dieser Platzwechsel durch die Verfestigung, deren Einzelheiten weiter unten besprochen werden sollen, sieht R. Becker (55) eine Förderung der Rekristallisation, und zwar sowohl der Keimbildung wie der Kristallwachstumsgeschwindigkeit, weil die Platzwechsel den Gitteratomen die Möglichkeit geben, in den geordneten Zustand des unverformten Gitters zurückzukehren. Ein Keim muß eine ganz bestimmte Mindestanzahl von in einem wohlgeordnetem Gitterverband angeordneten Atomen umfassen, damit er merklich stabiler ist als seine verformte Umgebung. Ist diese Anzahl nicht beisammen, so bleibt er instabil, wobei ther-

modynamisch gesprochen die freie Energie seiner Begrenzungsflächen größer ist als der Unterschied seiner Volumenenergie gegen die gesamte Energie des gleichgroßen Volumens verformten Materials. Als Maß der Instabilität faßt Becker, damit einem schon von Smithells (26) beschrittenen Wege folgend, den Dampfdruck des im Sinne Alterthums mit zunehmender Verfestigung kontinuierlich instabiler werdenden Materials auf, indem er diese Dampfdrucke in Beziehung zu denen eines zunehmend kleiner werdenden Kornes setzt und so die quantitativ nicht faßbare Verfestigungsenergie durch die gesetzmäßig bekanntere Oberflächenspannung ersetzt. Die Dampfdruckkurven verformter Kristalle müssen nun im Prinzip zwischen denen des Einkristalls und denen der unterkühlten Flüssigkeit liegen, wobei sich sämtliche Kurven im Schmelzpunkt schneiden müssen. In der Fig. 5 sind diese Kurven mit

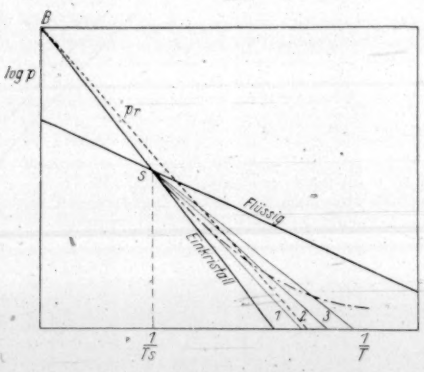


Fig. 5. Dampfdruckkurven verschieden stark verfestigter Zustände (Becker (55)).

$\log p$ als Ordinate und $\frac{1}{T}$ als Abszisse in bekannter Weise als gerade Linien dargestellt. Die Dampfdruckkurven des verformten Materials unterscheiden sich nun von denen des Einkristalls um den Betrag der freien Energie, der kalorimetrisch als Rekristallisationswärme bisher nicht bestimmbar war, von R. Becker aber auf Grund von elektrochemischen Messungen auf etwa 1 Proz. der Schmelzwärme geschätzt wird. Durch Entwickelung des Ausdrucks für den Betrag der freien Energie als Funktion von Deformation und Keimdurchmesser gelangt Becker unter Berücksichtigung der thermischen Schwankungen in bekannter Weise zu einer e-Funktion mit sehr kompliziert gebautem Exponenten, die möglicherweise ein direktes Maß für die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit eines Keimes als Funktion der Verfestigung und der Temperatur und somit auch vielleicht ein Maß für die Häufigkeit der Keimbildung geben könne, deren Prüfung durch Einsetzen der betreffenden Zahlenwerte wegen Unbekanntheit dieser Größen jedoch noch nicht möglich sei. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß die Form der e-Funktion bereits in großen Zügen durch das im Czochralskischen Diagramm liegende Keimbildungsgesetz gegeben ist, auf Grund dessen man unter Vernachlässigung oder Konstantsetzung der Wachstumsgeschwindigkeit zu Zahlenwerten des temperaturabhängigen Gliedes des Exponenten auch der Beckerschen e-Funktion gelangen dürfte, die kaum als kalorische Wärmegrößen, sondern nach Alterthum (53) nur als Aktivierungswärmen zu verstehen sind.

Der Auffassung der Keimbildung als einer Folge thermischer Schwankungen, also der spontanen Bildung von Keimen an Stelle großen thermischen Energieinhaltes, hat sich im Prinzip auch van Liempt (63) angeschlossen.

Und schließlich gehört hierhin vielleicht auch die von Tammann und Crone (68) gemachte Beobachtung, daß die ja immer etwas verschiedenen Korngrößen in rekristallisierten Metallen nach Maxwellscher Verteilung um einen Mittelwert schwanken, während bei der Keimbildung aus Schmelzen die Korngrößen zufällig, nämlich nach dem Gaußschen Fehlergesetz verteilt sind. Alle diese Auffassungen haben zur zweiten Voraussetzung, daß durch die Verfestigung auch der Energieinhalt geändert wird, womit die Verfestigung von einer lediglich technologisch interessanten Angelegenheit zu einer definierten physikalischen Eigenschaft des kristallisierten Zustandes wird. Daneben ist bekannt, daß auch andere Eigenschaften sich in einer von der die Verfestigung bewirkenden Kaltbearbeitung abhängigen Art und Weise ändern, wofür auf die zusammenfassende Darstellung von Agte und K. Becker (64) hingewiesen sei.

Demgegenüber treten andere, die Rekristallisation beeinflussende Faktoren in ihrer physikalischen Bedeutung doch wohl mehr zurück, wie z. B. Lockerstellen nach Smekal (67) oder die von Tammann (5) hervorgehobene Wirkung von Verunreinigungen, die allerdings zweifellos vorhanden und für die Einzelheiten z. B. des Kristallwachstums sowie das technologische Verstehen vieler Einzelfälle von großer Bedeutung sind. Andere auch von Tammann (99) häufig aufgezählte Faktoren, wie die Kristallorientierung sowie die experimentellen Befunde über Keimbildung und Kristallwachstum sollen zum Schluß noch näher besprochen werden.

IV. Verfestigung und Entfestigung.

Von diesen beiden gegenläufigen Vorgängen führt der erstere den Zustand herbei, aus dem heraus Rekristallisation erfolgt, während der zweite die Rekristallisation begleitet. Die den beiden Vorgängen zugrunde liegenden Erscheinungen konnten erst im Zusammenhang mit der röntgenographischen Erforschung des kristallisierten Zustandes näher geklärt werden, nachdem man bis dahin auf die nur schwer deutbaren makroskopisch erkennbaren Veränderungen angewiesen war. Von diesen war am meisten in die Augen springend die bekannte Bildung von Gleitflächen, die mit fortschreitender Verformung in jedem einzelnen Kristalliten unabhängig voneinander eintritt (vgl. z. B. Fränkel (69), und das Verschwinden der dislozierten Reflexion, d. h. desjenigen Kriteriums, das für das kristallographisch selbständige Nebeneinanderbestehen der einzelnen Kristallite charakteristisch war. Aus dieser letzteren Erscheinung hatte insbesondere Czochralski (16) auf eine Art durchgehender Amorphisierung der Kristallgitter geschlossen, wobei bei maximaler Verformung keine definierten Gitterunregelmäßigkeiten, sondern eine „Verlagerung" sämtlicher Gitteratome aus ihrer Gleichgewichtslage heraus vor sich gegangen sein sollte. Gewissermaßen dazwischen stand eine hauptsächlich in den angelsächsischen metallographischen Kreisen entwickelte Auffassung (Beilby (71), Rosenhain und Ewen (49), Jeffries und Archer (72)), wonach die Außenschichten der einzelnen Kristallite bei der Kaltbearbeitung in den amorph-spröden Zustand übergeführt werden. Jede dieser Hypothesen vermag wohl einen Teil der Erfahrungstatsachen zu erklären, ohne jedoch dem ganzen Komplex gerecht werden zu können.

Eine Verfeinerung der Methoden ergab sich durch Anwendung der Röntgentechnik, deren Auflösungsfähigkeit immerhin beschränktere Grenzen gesetzt sind, als man sich gemeiniglich vorstellt (s. dazu Groß (73)). Die ersten Versuche, Deformationen des Gitters im Röntgenbild zu erfassen, stammen von Nishikawa und Asahara (74) sowie Joffe und Kirpitchera (75). Aber erst Groß (76) konnte in Verbindung mit einer streng kristallographischen Beschreibung des Verfestigungsvorganges die im Laue diagramm auftretenden Anomalien einwandfrei deuten (Leonhardt (77)). Groß legte seinen Betrachtungen zunächst die schon von Mügge (78) 1898/99 aufgefundene Tatsache zugrunde, daß außer dem Gleiten von Kristallpaketen längs einer kristallographisch definierten Richtung, die den geringsten Widerstand gegen Abschiebung aufweist, noch eine Verbiegung des Kristallgitters um eine in der Gleitebene liegende, aber zur Gleitrichtung senkrechte Achse eintreten kann. Es können somit mit zunehmender Gleitung geringe Änderungen der Gitterlage auftreten, die als Widerstand gegen weitere Gleitung wirken müssen und somit eine Verfestigung ergeben. Das auf diese Weise plastisch gewordene Gitter ist also im einzelnen nur elastisch verbogen, wobei die elastischen Verbiegungen sich gegenseitig am Zurückspringen hindern und die Plastizität also nur vortäuschen. Diese zunächst an Steinsalzkristallen und vielen anderen Salzkristallen vorkommenden kristallographisch definierten Gitterverbiegungen hat unabhängig von Groß und etwa gleichzeitig auch Polanyi (79) auf Grund experimenteller Untersuchungen über die Dehnung von Zinkeinkristallen (Mark, Polanyi und Schmid (80)) als maßgebend für die Natur des Verfestigungsvorganges von Metallen beschrieben. Nach letzteren sind die in verschiedenen konkurrierenden Gleitrichtungen auftretenden Gleitungen als Biegegleitung, d. h. als Gleitung entlang gekrümmter Gleitflächen unter gleichzeitiger Umbiegung der gleitenden und der benachbarten Schichten aufzufassen. Jeder Gleitrichtung kann im Prinzip eine Biegungsrichtung zugeordnet sein. Die Verfestigung ist dann im Anschluß an Ludwik (81) so zu deuten, daß die bei einer derartigen Biegegleitung auftretende „Verknüllung" der Gleitflächen zu einer „Blockierung" derselben führt, wodurch ein größerer Widerstand gegen weiteres Gleiten bei gleicher Last, also die „Verfestigung" entsteht.

Daß man unter dieser elastisch-plastischen Verspannung die verfestigende Wirkung der sog. verborgen elastischen Spannungen nach Heyn in der von Masing (27) modifizierten Auffassung zu sehen hat, daran kann wohl nach Masing und Polanyi (90) kein Zweifel sein; nur war bis dahin nicht bekannt, daß diese Verspannungen derart tiefe Eingriffe in das Gitter hervorrufen, sondern letztere wurden für mehr makroskopischer Art gehalten — allerdings ist aber auch eine makroskopisch-elastische, aber zu Verfestigung führende Verbiegung ohne Veränderung des Gitters schon rein geometrisch gar nicht vorstellbar. Näheres über diese Zusammenhänge wird noch weiter unten (S. 321) zu sagen sein.

Nach Groß (76) kann man das Eintreten einer derartigen kristallographisch definierten Verzerrung der Kristallgitter an gezogenen Wolframdrähten im Laue diagramm nachweisen. Eine ungeordnete Gitterdeformation im Sinne einer Amorphisierung müßte zu einer Schwächung der Beugungsflecken und ihrer allseitigen Verbreiterung mit verwischten Begrenzungen führen. Statt dessen entstehen aber aus den einzelnen Laue-punkten Linienzüge solcher Punkte, die für einen gleichförmigen, bestimmten Drehungssinn der Gitterpunkte kennzeichnend sind. Die Form und

Richtung dieser Linienzüge hängt naturgemäß von der Lage der jeweiligen Drehungsachse und somit der spiegelnden Netzebenen zur Platte ab, so daß sich mannigfache Formenmöglichkeiten ergeben, von denen der allgemeinste Fall bereits früher von Schiebold (39) formelmäßig und zeichnerisch behandelt worden ist. Auch der sog. Asterismus, der in Lauediagrammen polykristalliner bearbeiteter Metalle vorkommt, ist nach Groß im vorigen Sinne zu deuten. Ein großer Teil dieser Untersuchungen ist nicht an Metallen, sondern an Steinsalzkristallen ausgeführt worden, weil deren kristallographische und röntgenographische Eigenschaften besser bekannt sind.

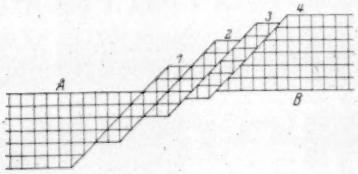


Fig. 6. Einfache Schiebung eines Kristallgitters (Groß-Kindt (83)).

Daß die Übertragung auf Metallkristalle erlaubt ist, zeigt die von Groß (76) zum ersten Mal hervorgerufene Verfestigung und Rekristallisation von Steinsalz, auf die später noch zurückzukommen sein wird.

Die Einzelheiten des Gleit- und Biegegleitvorganges nach Groß und Polanyi, wie sie z. B. von Kindt (83) beschrieben worden sind, laufen auf eine Translation des Kristallgitters bei der einfachen Schiebung nach Fig. 6 und eine im einzelnen elastische Verbiegung (Biegegleitung) eines Gleitpaketes nach Fig. 7 hinaus.

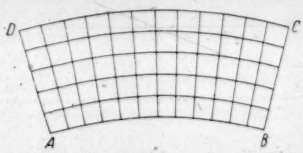


Fig. 7. Verbiegung eines Kristallgitters (Groß-Kindt (83)).

Bei ersterer sind in Lamelle 1 und 2 die Verschiebungen gegen das Ausgangsstück A derart, daß trotz der Gleitung wieder Atom auf Atom zu liegen gekommen ist, also die Gitterstruktur von A homogen nach Lamelle 1 und 2 hinüberführt. Bei den weiterhin dargestellten Verschiebungen zwischen 2 und 3 sowie 3 und 4 treffen die Atome der Lamellen 2 bzw. 3 auf Gitterzwischenräume der Lamellen 3 bzw. 4. Bei einer elastischen Verbiegung nach Fig. 7 sind die ehemaligen Gittergeraden AB und CD gekrümmt, wobei AB eine Zusammenziehung, CD eine Streckung erlitten hat. Die Auffassung von Groß über die die Verfestigung hervorrufende plastische Verformung des Kristallgitters ist nun die, daß die plastischen Verformungen der Kristallite im einzelnen elastische Verbiegungen von Gitterpaketen im Sinne der Fig. 7 sein sollen, wobei die Entstehung von Gleitflächen die Dicke der elastisch gekrümmten Stücke nach oben hin begrenzt. Durch vielfaches Ineinandergreifen derartig in den kristallographisch zulässigen Richtungen elastisch verbogener Gleitflächenpakete kommt dann die plastische Verformung des ganzen Stückes zustande, da infolge der dünnen Gleitpakete nur sehr kleine elastische

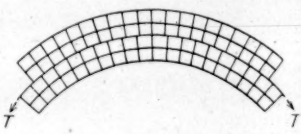


Fig. 8. Schema zweier benachbarter elastisch gebogener Gleitschichten (Polanyi (84)).

Verlängerungen bzw. Verkürzungen aufzutreten brauchen. Die Blockierung der Gleitflächen, die die eigentliche Verfestigung hervorruft, kommt dann z. B. nach Polanyi so zustande, daß zwei benachbarte Gleitschichten im Sinne der Fig. 8 derart elastisch verbogen werden, daß entlang der Berührungsfläche T—T die Gittergeraden bzw. Gitterflächen unterbrochen sind; sie stellen „eine innere Trennungsfläche" des Kristalliten dar, in der beiderseits Atom nicht auf Atom sitzt, wie es die Kombination von einfacher Schiebung und elastischer Verbiegung nach den Fig. 6 u. 7 ergibt. Dann sind die (in Fig. 8 nicht wiedergegebenen) Gleitflächen anderer Richtungen an den inneren Grenzflächen unterbrochen, d. h. weitere Gleitung wird verhindert; Vorbedingung ist hierfür das Vorhandensein von Gleitflächen verschiedener Richtungen, die nach Taminann auftreten, und Karnop und Sachs (36) konnten z. B. nachweisen, daß bei der Verformung von Aluminiumkristallen von Beginn der Dehnung an auch sofort mehrere Gleitflächensysteme mitwirken; Verfestigung könnte danach erst beim Gleiten in mindestens zwei Richtungen stattfinden. Eine zusätzliche Möglichkeit noch hat Groß (76) aufgezeigt, nämlich das Ineinandergreifen gebogener Gitterpakete nach Fig. 9; hier paßt der äußere Krümmungshalbmesser AA des einen Paketes nicht zu dem inneren des anderen JJ, und es muß die Kohäsion dieser Stellen, falls sie überhaupt noch vorhanden ist, durch eine im einzelnen wohl immer noch kristallographisch

bedingte, in summa aber ziemlich „wilde" Gitterverlagerung aufrechterhalten werden. Das Vorkommen derartiger Stellen hat Groß durch einige Versuche sehr wahrscheinlich gemacht.

Vollständig von diesen kristallographischen Voraussetzungen frei sind die neuerdings von Dehlinger (85) entwickelten atomistischen Grundlagen der Rekristallisation, deren Zusammenhang mit der Verfestigung aber vorläufig noch zu fern

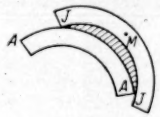


Fig. 9. Ineinandergreifen von gebogenen Gleitpaketen (Groß (76)).

liegt, als daß hier näher darauf eingegangen werden könnte. Dagegen hat R. Becker (55) (86) im Rahmen einer umfassenden Theorie der Plastizität amorpher und kristalliner fester Körper zeigen können, daß auch bei den soeben erwähnten geometrisch-kristallographisch definierten Verschiebungen der thermische Charakter des Kristallgitters von großem, wenn nicht von entscheidendem Einfluß ist. Die um ihre Ruhelage schwingenden Gitteratome werden nämlich von Zeit zu Zeit infolge der thermischen Schwankungen gelegentlich Schwingungen um derartig große Amplituden ausführen, daß eine Berührung und damit ein Austausch zweier Atome benachbarter Gitterebenen stattfinden kann. In einem solchen Augenblick ist der Zusammenhang des Gitters an dieser und vielleicht gleichzeitig an mehreren anderen Stellen ein derart lockerer, daß hier bei angelegter Belastung ein verschiebendes Nachgeben, eine Gleitung erfolgen kann. Diese ist so zu deuten, daß die kritische Schubspannung auch dann erreicht werden kann, wenn die angelegte Spannung noch wesentlich kleiner ist; innerhalb der sehr kurzen Dauer dieses Zustandes wird ein sprungweises Abgleiten zweier Flächen um eine allerdings nur sehr kleine Strecke erfolgen, in bester Übereinstimmung mit der häufig mikroskopischen Sichtbarwerdung von Versetzungen an den Außenflächen gedehnter Kristalle. Dann müßte man aber erwarten, daß die Fließgeschwindigkeit, bisher das technische Maß dieses Vorganges, im Gegensatz zu der herrschenden technologischen Auffassung eine bedeutende Temperaturabhängigkeit zeigt, wie sie von anderen temperaturbedingten Eigenschaften kristalliner Körper her bekannt ist. Daß diese Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit bisher nicht beobachtet worden ist, liegt nach R. Becker daran, daß die beim Fließbeginn sehr bald einsetzende Verfestigung die Erscheinung des reinen Fließens der Beobachtung fast vollständig entzieht. Bei Fließversuchen an Wolframeinkristallen (sog. Pintschdraht) konnte jedoch die Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit einwandfrei beobachtet werden. Fig. 10 zeigt als Abszisse die Zeit in Minuten, als Ordinate die Längenzunahme bei Dehnung

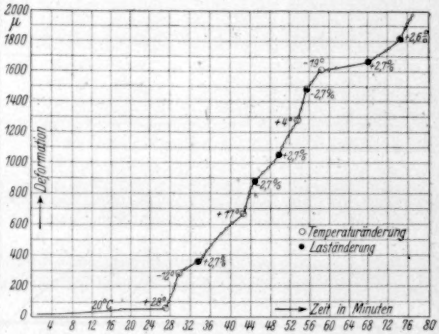


Fig. 10. Plastisches Fließen bei der Dehnung eines Wolframeinkristalls (Becker (55)).

unter verschiedenen Lasten und Temperaturen; in den mit ausgefüllten Punkten bezeichneten Zeiten wurde die Belastung in der angegebenen Weise geändert, während zu den mit Kreisen bezeichneten Zeiten die Temperatur von 20° C angesteigert wurde. Rein qualitativ ersieht man aus dem Diagramm zunächst, daß sich die Fließgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhungen von 10—20° um ein mehrfaches ändert; aus zahlreichen Versuchen ergab sich schließlich im Mittel eine Erhöhung um das 2,8fache bei 10° Temperatursteigerung, und zwar traf dies bis zu 100° C unvermindert zu. Ebenso deutlich, aber zahlenmäßig nicht genau bestimmbar war diese Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen anderen untersuchten Materialien, bei denen beim Fließen das Eintreten einer Verfestigung stark ausgeprägt ist. Wenn auch Becker bei dieser thermischen Deutung der Plastizität von dem plastischen Fließen an ungestörten Gleitebenen ausgeht, wird man aus seiner Hervorhebung der thermischen Bedingtheit auch der zur Verfestigung führenden Biegegleitsprünge mindestens auf eine thermische Komponente bei der hierdurch hervorgerufenen Verfestigung schließen dürfen.

Nach Boas und Schmid (87) sowie Fahrenhorst und Schmid (88) liegen jedoch die Verhältnisse bezüglich der thermischen Abhängigkeit der Kristallplastizität etwas anders. Die einem Cadmiumkristall bis zum Zerreißen zu-

geführte Schubenergie ist danach im wesentlichen von Temperatur (und auch von anderen Faktoren wie Dehnungsgeschwindigkeit und Kristallorientierung) unabhängig und beträgt zwischen 20^0 und 573^0 abs. Temp. im Mittel 0,244 cal/g, was ungefähr 2,3 Proz. der Schmelzwärme entspricht. Dagegen ist außer dieser athermischen Kristallplastizität noch eine thermisch stark abhängige, mehr amorphe Plastizität vorhanden, die z. B. bei tiefen Temperaturen verschwindet. Aus einer Reihe von sehr subtilen Beobachtungen zieht Schmid (89) den Schluß, daß es sich bei der Verformung eines Kristalles um eine Überlagerung des athermischen Grundvorganges der reinen Kristallgleitung durch die andere, thermisch bedingte amorphe Verformung handelt. Wir gelangen hiermit bereits auf das Gebiet der Entfestigung und die damit einhergehenden Strukturänderungen.

Im Anschluß an die Erkenntnis, daß die Vorbedingung für die Rekristallisation eines nicht kryptokristallinen Materials die durch Verformung hervorgerufene Verfestigung ist, untersuchte Koref (25) den Zusammenhang zwischen Rekristallisation und der sie begleitenden Entfestigung von Ein- und Vielkristallen. Während die bis dahin aufgestellten Theorien der Rekristallisation ihrer Natur nach nur Aussagen über den Anfangs- und Endzustand machen konnten, gelang es jetzt, wichtige Aufschlüsse über die Kinetik des Vorganges selbst zu erhalten. Da der rekristallisierte Kristall keine Verfestigung mehr aufweist, hätte man eigentlich erwarten sollen, daß die Entfestigung mit der fortschreitenden Rekristallisation etwa parallel läuft und daß jede Entfestigung auch von einer Rekristallisation begleitet wird. Es war allerdings schon aus dem Czochralskischen Rekr. Diagr. bekannt, daß unterhalb geringer Deformation praktisch keine Rekristallisation erfolgt, ohne daß man jedoch etwas über eine dabei eintretende Entfestigung oder über die voraufgegangene Verfestigung wußte. Koref (25) konnte nun zeigen, daß beim Dehnen von dünnen Wolframeinkristallen (Pintschdrähten) zwar eine Verfestigung, erkennbar durch die Steigerung der Zerreißfestigkeit eintritt, daß diese Verfestigung aber beim Erhitzen auf 2100^0 C während 10 Min. ohne Rekristallisation fast vollständig zurückgeht; eine solche trat auch nicht bei Erhitzung bis direkt an den Schmelzpunkt auf. Im Gegensatz dazu ging bei verfestigten Einkristallen größeren Durchmessers die Entfestigung nicht ohne Rekristallisation vor sich. Die ohne Rekristallisation erfolgende Entfestigung wurde von Koref mit „Kristallvergütung" bezeichnet; wesensgleich damit ist die von Masing und Polanyi (90) unabhängig davon aufgefundene „Kristallerholung"; bei genügend weitgehender Verfestigung findet jedoch sowohl bei Zinn-, wie bei Zink-, Wismut- und Wolframeinkristallen eine Entfestigung unter gleichzeitiger Rekristallisation statt —, die Überschreitung dieses unteren Grenzwertes der Verfestigung ist demnach Vorbedingung dafür, dieser Grenzwert selbst also die Rekristallisationsschwelle. Diese Verhältnisse zeigen zum mindesten, daß entweder Keimneubildung oder Keimwachstum nicht bei jeder Entfestigung einzutreten brauchen. Die Kristallvergütung ist wohl zunächst so zu erklären, daß bei dünnen Einkristallen die Verfältelung an den Gleitflächen, die die Blockierung bewirkt, verhältnismäßig gering ist, während bei größeren Abmessungen der Zwang zur Überwindung von Hindernissen und daher das Auftreten eigentlicher Biegegleitungen weit wahrscheinlicher ist.

Es können naturgemäß auch Kristallvergütung und Rekristallisation nacheinander eintreten, wenn nämlich das Temperaturgebiet beider bei gleicher Verfestigung genügend verschieden ist. Insofern beeinflußt auch eine vorangegangene Vergütung die nachfolgende Rekristallisation sehr wesentlich, was zwar viele Anomalien auf mehr technischem Gebiet erklärt, die experimentelle Untersuchung des Grundvorganges aber erheblich erschwert. Im Einklang mit den Beobachtungen von Koref steht die von Groß (76) vorgenommene röntgenographische Verfolgung der Rekristallisation mittels der Laue-Methode. Nach allem dürfte feststehen, daß die zu Beginn der Verfestigung auftretenden, mehr makroskopischen und die thermischen Schwingungen der Gitteratome nicht beeinflussenden Spannungsänderungen ohne Rekristallisation in den Gleichgewichtszustand zurückgehen, während bei den tiefergreifenden, unter kristallographischer Biegegleitung die kleinsten Gitterteile erfassenden Änderungen die Wiedererreichung der Gleichgewichtslage eine vollständige Umbildung des durchgekneteten Gitters erfordert. Bei welcher Verfestigung die Spannungen den Schwellenwert erreichen, hängt außer von ihrer Größe noch von zu vielen Umständen ab, die noch nicht völlig erforscht sind (90) (92), z. B. wahrscheinlich von der Geschwindigkeit und Temperatur der Verfestigung, der Größe und Kristallage des zu verfestigenden Kristalls, der Möglichkeit von Gestaltsänderungen, als daß hierüber schon abschließendes zu sagen wäre.

Auch die mehr makroskopischen inneren Spannungen bedingen schon aus geometrischen Gründen eine Gitterverbiegung; eine solche ist auch unmittelbar nachgewiesen durch Röntgenuntersuchungen von van Arkel (91) nach der Debye-Scherrer-Methode. Bei genügend grossem Auflösungsvermögen kann man nämlich er-

kennen, daß in verformten Metallen die Interferenzen höherer Ordnung der beiden $K\alpha$-Linien des Kupferdubletts zu einer diffusen Linie zusammenfließen, während sie in ausgeglühten Metallen scharf voneinander getrennt sind. Van Arkel und nach ihm Goucher (92) haben diese Veränderung auf das Verschwinden der inneren Spannungen beim Ausglühen zurückgeführt, was von K. Becker (94) sowie K. Becker und Agte (64) bestätigt und mit den Festigkeitseigenschaften in Beziehung gesetzt wurde; v. Göler und Sachs (93) konnten durch Ausglühversuche an gezogenem Wolframdraht bei verschiedenen Temperaturen zeigen, daß bereits dicht oberhalb 900° C die Verwischung aufgehoben ist, in einem Gebiet also, wo nach Koref (25) bei Wolfram die unter Kristallerholung vor sich gehende Entfestigung noch nicht vollständig ist. Nach Sachs und Schiebold (95), die schon früher keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Entfestigung und Rekristallisation feststellen konnten, wäre zu einer quantitativen Deutung der Verfestigung vor allem eine erhebliche Verfeinerung der bisherigen Röntgenverfahren notwendig. Man darf eben nie außer acht lassen, daß der Nachweis von Keimbildung und Keimwachstum stets an eine andere Empfindlichkeitsgrenze gebunden ist, wie der Nachweis von Verfestigung und Entfestigung. Außerdem ist nach K. Becker (94) zu bedenken, daß man bei der Bestimmung dieser letzteren Eigenschaften stets einen mehr oder weniger summarischen Wert über ein größeres Probestück ermittelt, während der zur Röntgenuntersuchung gelangende Teil nur ein kleines Bruchstück der Oberfläche umfaßt.

Es ist aber wahrscheinlich, daß die in dieser Richtung noch bestehenden Unklarheiten doch mehr innerer Natur sind; sie können vielleicht mit Hilfe der neueren Auffassung von Zwicky (54) erklärt werden, nach der dem bisher meist allein betrachteten idealen primären Gitter noch eine Sekundärstruktur überlagert ist, die im wesentlichen als eine periodische Dichteschwankung aufgefaßt werden kann und deren Gitterkonstanten, wenigstens bei heteropolaren Kristallen, im Bereich von 50—20 000 Å liegen. Von diesem Gitter werden die nach Smekal (65) strukturabhängigen Eigenschaften wie Reiß- und Schubfestigkeit getragen, während die strukturunabhängigen Eigenschaften der Dichte, spezifischen Wärme, Kompressibilität u. a. an das Primärgitter gebunden sind. Da die Schubfestigkeit entlang den Gleitebenen des Sekundärgitters (bei heteropolaren Kristallen) größenordnungsmäßig etwa 1000 mal kleiner ist, als diejenige entlang den Gleitebenen des Primärgitters, so wird bei einer sog. plastischen Verformung, die zur Verfestigung führt, die ganze Verformungsarbeit vom Sekundärgitter aufgenommen. Bei den homöopolaren Metallkristallen dürfte der Unterschied der beiden Schubarbeiten geringer sein. An Hand dieser Auffassung kommt man vielleicht zu folgender Vorstellung der Verfestigungs- und Entfestigungserscheinungen der Metalle: Die Heynschen Spannungen werden bei der Verformung vorwiegend vom Sekundärgitter aufgenommen und auf den Gleitflächen dieses Gitters werden die, die Verfestigung hervorrufenden Blockierungen der Gleitflächen dieses Gitters erzeugt. Dies bedingt zwar keine Verfestigung des Primärgitters, denn dieses wird dabei nicht auf Schub beansprucht, wohl aber sind schon aus rein geometrischen Gründen die Gitteratome bezüglich des Primärgitters nun nicht mehr in ihren Gleichgewichtslagen, und zwar sind sie, wie man sich vorstellen kann, im Mittel etwa proportional der Verformung oder der Verfestigung des Sekundärgitters verlagert. Bei dieser Auffassung könnten sowohl bezüglich des Primär- wie des Sekundärgitters die Gesichtspunkte der kristallographisch bedingten Biegegleitung beibehalten werden. Bei Temperatursteigerung kann dann folgendes eintreten: Die Blockierung der Gleitebenen des Sekundärgitters verschwindet schon bei Ausglättung der gröberen Störungen, womit die Möglichkeit neuer Gleitung, d. h. eine Entfestigung eintritt. Dieser Vorgang ginge in dem gröberen Sekundärgitter ohne wesentlichen Zusammenhang mit den thermischen Schwingungen der Gitteratome vor sich und entspräche der Kristallvergütung oder Kristallerholung. Die feineren Verschiebungen der Atome bezüglich des Primärgitters sind dabei zunächst noch erhalten geblieben und in das neu ausgeglichene Sekundärgitter mit übernommen worden. Dem Grunde nach unabhängig davon und je nach der Temperaturabhängigkeit entweder gleichzeitig oder nacheinander oder auch sich damit überschneidend erfolgt dann der Ausgleich dieser noch instabil gebliebenen Gitterlagen des Primärgitters, deren Vorhandensein an sich die neuen Gleitungsmöglichkeiten des Sekundärgitters nicht mehr gestört hat. Dieser Ausgleich erfolgt, weil die Größenordnung der Verschiebungen in der der thermischen Schwingungen liegt, über diese und führt zu der völligen Neuordnung des zwar instabilen, aber nicht verfestigt gewesenen Primärgitters, die wir als Rekristallisation von der Kristallvergütung somit jetzt völlig trennen können. Mit der Verfestigung hätte die Rekristallisation dann nur noch insofern zu tun, als bei der Verfestigung des Sekundärgitters kleine Verschiebungsarbeiten der Atome in das Primärgitter mit eingehen, was allerdings die Vorbedingung für das Auftreten

von Rekristallisation bildet; mit der Entfestigung dagegen wäre die Rekristallisation dann nicht mehr innerlich gekoppelt, ein Schluß, den Sachs (82) bereits vor längerer Zeit auf Grund von Versuchen gezogen hat. — Diese hier vom Verf. des vorliegenden Referates entwickelte Auffassung ist naturgemäß noch weiterer Abwandlung und Verfeinerung fähig; sie scheint aber schon in dieser Form viele noch bisher unvereinbar gebliebenen Versuchsergebnisse unter einem einheitlichen Gesichtspunkt deuten zu können.

V. Keimbildung und Keimwachstum.

Diese beiden, das endgültige Gefüge bedingenden Grundvorgänge scheinen zunächst eine gewisse Unabhängigkeit voneinander zu besitzen; ein Wachsen von Keimen kann zwar nicht stattfinden, ehe sich solche gebildet haben, die Wachstumsgeschwindigkeit einmal entstandener Keime könnte dann aber eine unabhängige Größe sein, die ihren eigenen Gesetzmäßigkeiten unterworfen wäre. Schon daraus aber, daß beide Vorgänge von der Zeit stark abhängig sind, ergibt sich zwangsläufig eine gegenseitige Abhängigkeit ihrer Einwirkung auf das Gefüge, die von R. Becker (55) treffend als Konkurrenz beider Größen bezeichnet wird: wachsen nämlich die zuerst gebildeten Keime schnell, so haben die nächsten Keime nur noch eine verminderte Entstehungsmöglichkeit, weil das zur Keimbildung verfügbare Material zunehmend verschwindet, und vice versa. Dieser mehr äußerlichen Gegenläufigkeit steht aber ein innerer Zusammenhang gegenüber, auf Grund dessen Keimbildung und Kristallwachstum gleichsinnig verlaufende und zwar nur wenig voneinander verschiedene Vorgänge sind. Gemeinsame Grundlage beider ist der Übergang in eine andere Phase größerer Geordnetheit, wie er auch z. B. in unterkühlten Schmelzen, übersättigten Lösungen und Abscheidungen aus der Gasphase erfolgt, unterschiedlich dagegen ist, ob die dabei in den stabileren Zustand übergehenden Atome, mehr makroskopisch betrachtet, ungeordnet oder geordnet anwachsen [Haber (48)]. Die Bedingungen für das Auftreten des einen oder des anderen Falles hängen bei Vorgängen an Phasengrenzflächen meist von den verschiedensten äußeren Umständen ab, von denen lokale Konzentrationsstörungen, Kristallorientierung der Keime zum anwachsenden Material, die Ausbildung von Temperaturflüssen sowie Hemmungen sekundärer Art wie Lockerstellen und Verunreinigungen genannt seien. Den Einfluß derartiger Faktoren auf die Keimbildung hat z. B. Alterthum (9) [S. 308] bei der Oberflächenrekristallisation von Wolfram beschrieben. Ganz dieselben Faktoren sind im allgemeinen auch für das Weiterwachsen der gebildeten Keime verantwortlich. Für den inneren Zusammenhang aber maßgebend ist vor allem, daß die treibende Kraft für beide Vorgänge die Potentialdifferenz der beiden ineinander übergehenden Phasen ist, und daß für das Zusammentreten zum Gitterverband, also für die Keimbildung, das Potential nur wenig von dem für das Anlagern von Atomen an schon bestehenden Netzebenen, also für das Kristallwachstum erforderlichen verschieden zu sein braucht. In Fällen, wo der unterschiedliche Einfluß der zuerst genannten äußeren Faktoren genügend groß ist, können diese den Einfluß der geringen Potentialdifferenz beider Vorgänge überwiegen und daher praktisch allein bestimmend für den Ablauf werden. In genügend reinen und dichten Metallen scheint jedoch dem Ref. der Einfluß dieser nichtthermodynamischen Faktoren hinter den reinen Einfluß der Potentialdifferenzen zurückzutreten, wodurch die unabhängige Erforschung der Kinetik beider Vorgänge möglich wird. Erschwert wird die experimentelle Untersuchung allerdings durch den Umstand, daß eine Temperaturerhöhung, die etwa zur Keimbildung an irgend einer Stelle geführt hat, in der gleichen Zeit notwendigerweise bereits Gefügeänderungen unmittelbar benachbarter Gitterteile verursacht haben wird, so daß der vorwachsende Keim verändertes und sich immer weiter veränderndes Material vorfindet. Erleichtert wird die Erkenntnis der inneren Zusammenhänge in Metallen aber wieder dadurch, daß in ihnen kontinuierlich, nämlich mit der Verfestigung wachsende und daher regelbare Veränderungen der die Gefügeumbildung bewirkenden Potentialkräfte möglich sind, während bei den üblichen Phasengrenzvorgängen stets nur eine einzige gegebene Potentialdifferenz wirksam wird.

Da wir uns aus systematischen Gründen auf homogen veränderte Metalle beschränken wollen, können alle diejenigen Möglichkeiten der Keimbildung unberücksichtigt bleiben, die die bei der Verfestigung unverändert gebliebenen Gitterpartien als Keime wirken lassen würden. Eine homogene Verfestigung setzt nämlich voraus, daß solche Partien nicht mehr vorhanden sind, wobei allerdings dahingestellt sei, wie weit eine derartige Verfestigung realisierbar ist. Nachdem aber van Arkel und van Bruggen (34) an Aluminiumkristallen überzeugend nachgewiesen haben, daß im Gegensatz zu einer von Masing (96) früher geäußerten Ansicht schon sehr wenig verfestigte Kristalle nicht mehr als Keime wirken können, wird man wohl annehmen dürfen, daß auch in praxi nicht unversehrte Gitterpartien für die Keimbildung maßgebend sind; denn man könnte sich zwar vorstellen, daß mit steigender

Verfestigung durch Aufbrechen immer mehr solcher Partien entstehen, nicht aber, daß diese dabei auch vollkommen unversehrt und somit wachstumsfähig bleiben; nur dann aber wäre wenigstens qualitativ der Zusammenhang des Rekristallisationsgefüges mit der Verfestigung erfüllt.

Daß die Keimbildung in der Tat vielmehr ein spontaner Vorgang ist, der bei Temperaturerhöhung an bestimmten Punkten gehäufter Energie erfolgt, haben van Arkel und Koets (97) durch folgenden Analogieversuch äußerst plausibel gemacht: Die Umwandlung von α- in γ-Eisen geht bei 910° C verhältnismäßig schnell und an einer in gleichem Volumen stets gleichen Anzahl von Stellen vor sich; diese Keimzahl ist auch unabhängig von der Kristallitzahl des Ausgangsmaterials, wie es entsprechend auch bei der Rekristallisation der Fall ist. (Auf die Analogie der beiden Vorgänge, Rekristallisation und allotrope Umwandlung, hat Masing (96) bereits früher aufmerksam gemacht.) Eine Deformation des α-Eisens vor der Umwandlung läßt dagegen die Zahl der entstehenden γ-Keime viel größer werden. Dieser Versuch zeigt, daß, wenn man die Energiedifferenz der beiden Modifikationen durch eine zusätzliche Verformung vergrößert, die Zahl der Stellen des Übergangs in den stabilen Zustand entsprechend vermehrt wird; dies ist aber nur vorstellbar, wenn die Instabilität bei beiden Vorgängen eine ähnliche ist, wenn also die Verfestigung eine wenn auch vielleicht weniger geordnete, aber energetisch gleichwertige Veränderung des Gitters in sich schließt, wie der allotrope Übergang. Weitere systematische Untersuchungen in dieser Richtung würden sicher noch wertvolle, auch quantitative Aufschlüsse geben können.

Auf Komplikationen bei der Keimbildung, die bei schwachen oder ungleichmäßigen Verformungen eines Kristallhaufwerkes infolge inhomogener Verteilung der Verfestigung auftreten, ist von van Liempt (98), Karnop und Sachs (36) u. a. aufmerksam gemacht worden.

Noch weniger als die Gesetze der Keimbildung sind die der Wachstumsgeschwindigkeit experimentell erforscht. Systematisch grundlegend sind wohl die Versuche von Karnop und Sachs (37) an schwach verformten Aluminium- und Kupferstäben; es gelingt hier, in der von Alterthum (9) bei der Oberflächenrekristallisation von Wolfram angewandten Weise einen oder einige wenige Keime in einem sehr frühen Stadium abzufassen und dann ihr Wachstum in das übrige Material hinein messend zu verfolgen, weil sich die nächsten, die weitere Ausbreitung störenden Teile erst in längeren Zeiträumen bilden. Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Aluminiumkristallkeims ist danach von der Zeit unabhängig, stark abhängig dagegen von Temperatur und Verformung. Entsprechend wird auch die Zahl der sich pro mm³ und Min. bildenden Keime ermittelt; die Abhängigkeit beider Werte von der Temperatur für Kupfer ist für verschiedene Reckgrade q in den Fig. 11 und 12 dargestellt. Man ersieht

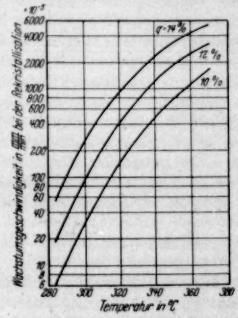


Fig. 11. Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit bei der Rekristallisation von Kupfer von der Temperatur (Karnop u. Sachs (37)).

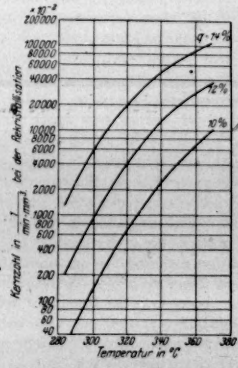


Fig. 12. Abhängigkeit der Kernzahl bei der Rekristallisation von Kupfer von der Temperatur (Karnop u. Sachs (37)).

ohne weiteres die oben erwähnte Gleichsinnigkeit beider Vorgänge sowohl bezüglich Verfestigung als auch Temperatur. Qualitativ hatten van Arkel und van Bruggen (34) bereits früher gezeigt, daß die Wachstumsgeschwindigkeit von Aluminiumkristallen mit abnehmender Deformation immer kleiner und bei der Deformationsschwelle praktisch Null wird; aus der Tatsache, daß in so wenig verformtem Material durch lokale stärkere Deformationen künstlich erzeugte Keime

nun nicht weiter wuchsen, zogen hieraus van Arkel und van Bruggen (vgl. S. 314) den Schluß, daß das Ausbleiben der Rekristallisation bei sehr kleinen Deformationen nicht auf den Mangel an Keimen, sondern auf zu geringe Wachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen sei. Man wird aber wohl nicht fehlgehen, wenn man diese untere Deformationsschwelle in homogen verformten Metallen so deutet, daß sowohl Keimbildung (ungeordnetes Wachsen) als auch Wachstumsgeschwindigkeit (geordnetes Wachsen) verschwindende Werte annehmen. Denn die soeben erwähnte Abhängigkeit auch der Wachstumsgeschwindigkeit von der Temperatur und der Verformung läßt es als gewiß erscheinen, daß für das Wachsen der gebildeten Keime weniger die Wiederherstellung der kristallographischen Ordnung, als vielmehr die Aufhebung der Instabilität des verformten Gitters maßgebend ist. Für die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit c von der Temperatur und dem Verfestigungsgrad $n \cdot V$ würde dann, genau wie für die Keimbildung im Sinne der von Alterthum angestellten Instabilitätsbetrachtungen, die analoge formale Beziehung $c = f \cdot e^{\frac{n \cdot V}{R \cdot T}}$ gelten. Der bisher experimentell erforschte Bereich der Temperaturabhängigkeit ist aber für einen Vergleich mit dieser Formel noch zu klein; jedenfalls aber wird im Zähler des Exponenten eine ähnliche Aktivierungswärme auftreten wie bei der Beziehung für die Keimhäufigkeit.

VI. Kristallorientierung.

Die Frage der Kristallorientierung spielt für die Auffassung der Rekristallisation insofern von jeher eine Rolle, als man zeitweise glaubte, in der Tendenz der Berührungsebenen zweier ungleich gelagerter benachbarter Kristallite die für die Rekristallisation maßgebende treibende Kraft vor sich zu haben; zwei derartige Netzebenen werden nämlich erst dann im Gleichgewicht sein, wenn sie ein einheitliches Gitter gebildet haben, was nicht nur durch gegenseitige „Aufzehrung", also Aufzwingung des einen Gitters auf das andere, sondern auch durch Entstehung eines völlig neuorientierten Gitters an der Berührungsstelle geschehen könnte. Sowohl Keimbildung wie Kristallwachstum können also unter Umständen durch diese Auffassung allein erklärt werden. Da aber durch die Lagenveränderung der Kristallite als Folge mechanischer Bearbeitung womöglich unter zusätzlicher Annahme einer Kornzerteilung niemals das Auftreten der Verfestigung ganz erklärt werden kann, wird man sich mit Tammann (99) im wesentlichen auf die Beantwortung der Frage beschränken, wie die Wachstumsgeschwindigkeit durch die kristallographische Orientierung der Kristallite beeinflußt wird. Dabei muß man allerdings in Betracht ziehen, daß die oft angeführten Modellversuche an den heteropolaren Salzgittern insofern nicht ohne weiteres auf die homöopolaren Metallgitter übertragen werden dürfen, als die durch mechanische Beanspruchung hervorgerufene Wirkung bei beiden Gitterarten ganz verschieden sein kann; es müßte erst für jedes solche Beispiel nachgewiesen werden, daß auch eine Verfestigung eingetreten ist und daß den Orientierungsänderungen der Salzkristalle die der Metallkristalle bei der Bearbeitung entsprechen. Man hat nämlich bis jetzt den Eindruck, als ob beim mechanischen Bearbeiten eines Kristallhaufwerks von Salzkristallen weniger innere Veränderungen der Einzelkristallite als vielmehr Lagenveränderungen auftreten, während bei der Bearbeitung von Metallkristallen die inneren Veränderungen mindestens viel tiefgreifender sind. Zweifellos gelangen aber auch die einzelnen Kristallite bei der Bearbeitung von Metallen in kristallographisch andere Lagen zueinander, und zwar nähern sie sich in einer oder auch mehreren Richtungen nach Möglichkeit einer Parallellage, da nach den Arbeiten von Polanyi (90) nicht das geometrische Kraftfeld allein, sondern die Stellung der jeweilig bevorzugten Gleitflächen zum Kraftfeld die sich einstellende Orientierung bestimmt. Eine solche Parallelstellung wird je nach ihrem Grade auch die Vorwachsung beeinflussen. Inwieweit eine derartige rein kristallographische Instabilität auch keimbildend wirken kann, ist jedoch noch nicht experimentell sichergestellt. Dieser Orientierung dürfte aber bei Metallkristallen nur ein akzessorischer und zwar nur kleiner Einfluß auf die Rekristallisation zukommen. In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf die Anschauung von Dehlinger (85) aufmerksam gemacht, die nach dem oben gesagten wohl mehr auf die Bearbeitung und Rekristallisation von Salzen als von Metallen zutreffen dürfte.

Die kristallographische Lage ist ferner von Interesse für die Beurteilung des ausgebildeten Rekristallisationsgefüges; so hatten schon Groß und Blaßmann (3) an durch Oberflächenrekristallisation hergestellten Wolframfäden festgestellt, daß zwar die Kristallachse im Vergleich zur Fadenachse eine von Stück zu Stück verschiedene Lage hat, daß aber doch bestimmte Orientierungen statistisch begünstigt erscheinen, und neuerdings hat am gleichen Material Fujiwara (100) andere kristallographische Gesetzmäßigkeiten aufgefunden. Besonders eingehende Untersuchungen über derartige Gesetzmäßigkeiten des Rekristallisationsgefüges bei der Walzbearbeitung regulär-flächenzentrierter Metalle haben u. a. Glocker, Kaupp und Widmann (101),

Tammann und Meyer (102) sowie Frhr. v. Göler und Sachs (103) ausgeführt; aus den Ergebnissen, auf die im einzelnen hier nicht näher eingegangen werden kann, wird man jedenfalls den Schluß ziehen müssen, daß die vor und bei der Rekristallisation auftretenden Orientierungserscheinungen nicht ohne weiteres vernachlässigt werden dürfen und häufig eine zusätzliche Rolle in nicht einfach liegenden Fällen spielen können.

Einen erheblichen Einfluß auf die Kristallorientierung des Rekristallisationsgefüges scheinen auch geringe Mengen von Verunreinigungen auszuüben, wie Frhr. v. Göler und Sachs (103) fanden, und zwar Verunreinigungen der Art und Größenordnung, wie sie in technisch reinen Metallen vorkommen; Sachs und Weerts (104) stellten dann durch eingehenden Vergleich verschieden reiner Aluminiumsorten fest, daß bis zu einem Verunreinigungsgrad von 0,4 Proz. bei der Rekristallisation ganz ausgesprochen die Flächendiagonale bevorzugt ist, während bei schon 0,5 Proz. Verunreinigungen und darüber diese Richtung vollkommen fehlt und Raumdiagonale und Würfelkante, letztere mit steigendem Siliziumgehalt dann immer häufiger, auftreten. Von allem anderen abgesehen, kann man hieraus entnehmen, daß für die weitere physikalische Erfassung der Grundvorgänge noch mehr als bisher störende, weil den Einblick erschwerende Nebeneffekte durch weitgehendste Annäherung an den idealen Reinheitsgrad ausgeschlossen werden müssen; erst dann wird die Grundlage für eine völlig widerspruchslose Theorie wenigstens der Elementarvorgänge geschaffen sein.

Nachtrag bei der Korrektur: In einer während der Drucklegung erschienenen Arbeit entwickelt van Liempt[1]) eine Theorie der Rekristallisation, wobei als Maß der Kaltbearbeitung die von Geiß und van Liempt (43) näher bestimmte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit benutzt wird; falls dieser Zusammenhang sichergestellt ist, und das scheint auf Grund des erweiterten Matthiessenschen Gesetzes der Fall zu sein, hat man also außer dem Stauchgrad und der Verfestigung ein weiteres Maß für die graduelle und kontinuierliche Energieaufnahme, die bei der Kaltbearbeitung eines Metalles erfolgt. Es ist nach van Liempt auch gleichgültig, ob der Sitz der Zusatzenergie in den Gleitflächenverbiegungen oder in den Elektronenhüllen zu suchen ist, und in der Tat ist ja eine Gitterdeformation nur verständlich auf Grund von Veränderungen des Kraftfeldes der Gitteratome. Aus dem Unterschied der Selbstdiffusion in einem Einkristall und einem Polykristall (58, 59) wird dann eine Beziehung zwischen Kernzahl bei der Rekristallisation und dem durch die Änderung der Leitfähigkeit definierten Grad der Kaltbearbeitung abgeleitet, die formal genau gleich der sich aus der Alterthumschen Theorie ergebenden e-Funktion ist; es ist jedoch zu bemerken, daß diese Formel ebensowenig einen unmittelbaren Anschluß an die Erfahrung gestattet, denn die durch das Czochr. R. D. vorgegebene Temperaturabhängigkeit ergibt genau so viel zu große Energiewerte für β wie für die Rekristallisationswärme. Die weiterhin entwickelte Anschauung, daß nur die räumliche Verschiedenheit der Energiezustände des Gitters die Bedingung für das Eintreten von Rekristallisation ist, findet sich u. a. schon bei Masing (96) und hat nichts mit dem ersten Teil der Theorie, der energetischen Auffassung der Kaltbearbeitung mit der Leitfähigkeit als Maß dafür, zu tun; sie führt zu dem als Postulat aufgestellten Schluß, daß bei völlig gleichmäßiger Verteilung der aufgenommenen Energie keine Rekristallisation eintreten würde. Infolge der thermischen Schwankungen würden aber selbst dann, wie weiter oben bereits ausgeführt, noch genügend singuläre Punkte zur Keimbildung vorhanden sein.

[1]) J. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **195**, 366, 1931.

Literatur.

1) D.R.P. 291994.
2) W. Böttger, Zeitschr. f. Elek. **23**, 12, 1917.
3) R. Groß u. N. Blaßmann, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. Beil. **42**, 728, 1919.
4) Z. Jeffries, Engin. **106**, 239, 269, 300, 1918.
5) G. Tammann, Aggregatzustände, Leipzig 1921, s. 201 ff.
6) G. Tammann u. Q. A. Mansuri, Zeitschr. f. angew. Chem. **126**, 119, 1923.
7) F. Credner, Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 476, 1913.
8) F. Sauerwald, Zeitschr. f. Elchem. **29**, 79, 1923 und ders. und F. Jaenichen, **31**, 18, 1925.
9) H. Alterthum, Zeitschr. f. phys. Chem. **110**, 1, 1925.
10) P. Curie, Bull. Soc. Min. **8**, 145, 1885.
11) H. Alterthum, Zeitschr. f. Elchem. **28**, 347, 1922.
12) J. Tarjan u. P. Tury, Chem. Rundsch. f. Mitteleuropa u. d. Balkan **4**, 165, 1927.
13) M. Hüniger, Techn. wiss. Abhdlg. a. d. Osram-Konz. **1**, 124, 1930.
14) F. Koref, Zeitschr. f. Elchem. **28**, 511, 1922.
15) F. Sauerwald, Zeitschr. f. anorg. Chem. **122**, 277, 1922.
16) J. Czochralski, Int. Zeitschr. f. Metallographie **8**, 1, 1916.
17) E. Rassow u. L. Velde, Zeitschr. f. Met. **12**, 369, 1920.
18) E. Rassow u. L. Velde, Zeitschr. f. Met. **13**, 557, 1921.
19) Oberhoffer u. Oertel, Stahl u. Eisen 1061, 1919.
20) H. Hanemann, Stahl u. Eisen **45**, 1117, 1925.
21) O. Feussner, Zeitschr. f. Met. **19**, 34, 1927.

22) W. Fraenkel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **122**, 295, 1922.
23) G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **113**, 163, 1920; **121**, 275, 1922.
24) G. Tammann, A. Heinzel u. F. Laass, Zeitschr. f. anorg. Chem. **176**, 143, 1928.
25) F. Koref, Zeitschr. f. Met. **17**, 213, 1925.
26) C. J. Smithells, I. Inst. Met. **27**, 107, 1922.
27) G. Masing, Zeitschr. f. Met. **12**, 457, 1920; Wiss. Veröff. d. Siemenskonzerns **1**, 31, 1921.
28) A. E. van Arkel u. J. J. A. Ploos van Amstel, Zeitschr. f. Phys. **51**, 534, 1928.
29) H. Alterthum, Zeitschr. f. Met. **14**, 417, 1922.
30) E. Wetzel, Mitt. a. d. K. W. J. f. Met. **1**, 24, 1922.
31) Z. Jeffries u. R. S. Archer, Chem. Met. Eng. **24**, 747, 1922 und **26**, 343, 402, 409, 1923.
32) H. C. H. Carpenter u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. Lond. A **100**, 329, 1921; Eng. **115**, 579, 1923.
33) A. E. van Arkel, Zeitschr. f. Met. **22**, 217, 1930.
34) A. E. van Arkel u. M. G. van Bruggen, Zeitschr. f. Phys. **42**, 795, 1927.
35) G. Masing u. M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **28**, 169, 1924.
36) R. Karnop u. G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **42**, 283, 1927.
37) R. Karnop u. G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **60**, 465, 1930.
38) H. Hanemann, Ber. Werkstoffausschuß d. Ver. d. Eisenhüttenleute Nr. 84, 1926.
39) E. Schiebold, Zeitschr. f. Krist. **57**, 579, 1923.
40) W. S. Farren u. G. J. Taylor, Proc. Roy. Soc. Lond. (1) **107**, 422, 1925.
41) F. Koref u. H. Wolff, Zeitschr. f. Elchem. **28**, 477, 1922.
42) J. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **129**, 263, 1923.
43) W. Geiß u. J. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **143**, 263, 1925 und **171**, 317, 1928.
44) W. Nernst, Sitz.-Ber. Kgl. Pr. Ak. 1911, S. 306.
45) A. Eucken u. H. Werth, Zeitschr. f. anorg. Chem. **188**, 152, 1930.
46) M. Cook u. U. R. Evans, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **71**, 627, 1915.
47) E. Heisenberg, Veröff. des wiss. Zentrallab. der photogr. Abt. Agfa **1**, 135, 1930.
48) F. Haber, Ber. d. chem. Ges. **55**, 1717, 1922.
49) W. Rosenhain u. N. Ewen, I. Inst. Met. 1912, S. 149.
50) R. Vogel, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **126**, 1, 1923.
51) W. Kossel, Naturw. **18**, 910, 1930.
52) J. N. Stransky, Zeitschr. f. phys. Chem. **136**, 259, 1928.
53) H. Alterthum, Zeitschr. f. Elchem. **28**, 478, 1922.
54) F. Zwicky, Helv. Phys. A. **3**, 269, 466, 1930.
55) R. Becker, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 547, 1926.
56) M. Trautz, Zeitschr. anorg. Chem. **102**, 81, 1918.
57) M. Volmer u. A. Weber, Zeitschr. f. phys. Chem. **119**, 277, 1926.
58) G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Phys. **2**, 148, 1920.
59) A. Smekal, Physik. Zeitschr. **26**, 707, 1925.
60) J. Geiß u. J. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. Met. **16**, 317, 1924.
61) G. Tammann u. W. Salge, Zeitschr. f. Met. **19**, 187, 1927.
62) W. Jost, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 73, 1930.
63) J. A. M. van Liempt, De Natuur, **46**, 274, 1926.
64) C. Agte u. K. Becker, Physik. Zeitschr. **32**, 65, 1931.
65) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **55**, 289, 1929.
66) N. v. Raschewsky, Zeitschr. f. Phys. **53**, 102, 1929; **58**, 523, 1929; **59**, 562, 1930.
67) A. Smekal, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 535, 1926.
68) G. Tammann u. W. Crone, Zeitschr. f. anorg. Chem. **187**, 289, 1930.
69) W. Fränkel, Die Verfestigung der Metalle durch mechanische Beanspruchung, Berlin 1920.
70) G. Masing, Wiss. Veröff. a. d. Siem. Konz. **3**, 231, 1923.
71) G. Beilby, I. Inst. Met. 1911, S. 5.
72) Z. Jeffries u. R. S. Archer, Chem. Met. Eng. **25**, 657, 1921.
73) R. Groß, Sitz.-Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss. Math. Kl. **70**, 3, 1918.
74) S. Nishikawa u. G. Asahara, Phys. Rev. **15**, 38, 1920.
75) A. Joffe u. N. W. Kirpitchera, Phil. Mag. **43**, 209, 1921.
76) R. Groß, Zeitschr. f. Met. **16**, 18 u. 344, 1924.
77) J. Leonhardt, Zeitschr. f. Krist. **61**, 100, 1925.
78) O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. **1**, 71 u. a., 1898.
79) M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **17**, 42, 1923.
80) H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **12**, 58, 1922.
81) P. Ludwik, Zeitschr. d. V. D. Ing. **63**, 142, 1919.
82) G. Sachs, Zeitschr. V. D. J. **71**, 1511, 1927.
83) H. Kindt, Diss. Univ. Greifswald 1925.
84) M. Polanyi, Naturw. **16**, 285, 1928.
85) U. Dehlinger, Ann. Phys. (5) **2**, 749, 1929; Zeitschr. f. Met. **22**, 221, 1930.
86) R. Becker, Zeitschr. f. Phys. **33**, 185, 1925; Physik. Zeitschr. **26**, 919, 1925.
87) W. Boas u. E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **61**, 778, 1930.
88) W. Fahrenhorst u. E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **64**, 845, 1930.
89) E. Schmid, Metallwirtsch. **9**, 745, 1930.
90) G. Masing u. M. Polanyi, Ergebn. d. ex. Naturw. **2**, 177, 1923.
91) A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925.
92) F. S. Goucher, Phil. Mag. (7), **2**, 289, 1926.
93) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, Zeitschr. f. Met. **19**, 410, 1927.
94) K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **42**, 226, 1927.
95) G. Sachs u. E. Schiebold, Zeitschr. f. Met. **17**, 400, 1925.
96) G. Masing, Naturwiss. **11**, 413, 1923.
97) A. E. van Arkel u. P. Koets, Zeitschr. f. Phys. **41**, 701, 1927.
98) J. A. M. van Liempt, Am. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ. **15**, Cl. E. 1927.
99) G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **185**, 1, 1930.
100) T. Fujiwara, Mazda Kenkyu-Jiho **4**, 79, 1929.
101) R. Glocker, E. Kaupp u. H. Widmann, Zeitschr. f. Met. **17**, 353, 1925.
102) G. Tammann u. H. H. Meyer, Zeitschr. f. Met. **18**, 176, 1926.
103) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **41**, 873, 889, 1927; **56**, 477, 485, 495, 1929.
104) G. Sachs u. J. Weerts, Zeitschr. f. Phys. **59**, 497, 1930.
105) G. Tammann, Zeitschr. f. Elchem. **35**, 21, 1929.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Dispersion der Leitfähigkeit der Elektrolyte[1]).

Von Bodo Brendel.

Inhaltsangabe.

Einleitung; Die Methode; Die Meßzelle; Die Messung; Das Zahlenmaterial; a) Die Kontrollmessungen; b) Die Meßergebnisse; Zusammenfassung und Schluß.

Einleitung.

Mit der Annahme der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte in verdünnten Lösungen, den zwischen den Ionen wirkenden Coulombschen Kräften und der Berücksichtigung der Wärmebewegung der Ionen, kommt man mit Debye zu der Vorstellung[1]), daß in der Verteilung der Ionen eine gewisse Regelmäßigkeit vorhanden ist. Man nimmt an, daß sich um ein herausgegriffenes Ion herum eine Ionenwolke befindet, die entgegengesetztes Vorzeichen hat. Im stromlosen Fall wird die Ladungsverteilung symmetrisch sein. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes werden sich nun die Ionen bewegen. Es läßt sich zeigen, daß dabei eine Dissymmetrie in der Ladungsverteilung der Ionenwolke entsteht, die das herausgegriffene Ion in seiner Bewegung hemmt. Da nun zur Ausbildung dieser Dissymmetrie eine endliche Zeit, die Relaxationszeit, notwendig ist, so kann man erwarten, daß sie sich in einem hochfrequenten elektrischen Felde, dessen Schwingungszahl so hoch ist, daß die Zeitdauer einer Schwingung die Relaxationszeit genügend unterschreitet, nicht mehr ausbilden kann. Deshalb muß die molare Leitfähigkeit, im hochfrequenten Feld gemessen, größer sein als im niederfrequenten. Man kann die Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung bei einer Frequenz von etwa 2×10^7 Hertz aber nicht ganz erreichen, da einmal die Schwingungszeit noch zu groß ist und zum anderen die elektrophoretische Kraft, die ebenfalls die Leitfähigkeit verringert, noch nicht geändert worden ist. Daß diese von Debye vorausgesagte Leitfähigkeitsänderung starker Elektrolyte im hochfrequenten Feld vorhanden ist und die theoretischen Überlegungen, die nur als Grenzgesetz für unendliche Verdünnung gedacht sind, gut bestätigt, soll in dieser Arbeit gezeigt werden. Da es schwierig ist, die Leitfähigkeit der Elektrolyte im hochfrequenten Feld absolut zu messen, wurde eine Vergleichsresonanzmethode entwickelt. Diese Methode und die Resultate sollen im folgenden angegeben werden.

1) Diese Arbeit ist ein Auszug aus der Leipziger Dissertation.

Die ausführliche Beschreibung dieser Vorstellungen siehe bei:

P. Debye[1]), Handelingen van het 19. Naturw. on Geneeskund. Congr. April 1923.

P. Debye und H. Falkenhagen, Zeitschr. f. Elektrochem. 1928, Nr. 9.

P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121, 401, 1928.

Die Methode.

Zur Messung der relativen Änderung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten gegen einen Vergleichselektrolyten wurde eine Vergleichs-Resonanzmethode angewendet[1]). Ein Resonanzkreis, bestehend aus einem Drehkondensator, mit dem auf Resonanz eingestellt wird, einer Spule und der Meßzelle, erhält durch einen Kurzwellensender Schwingungen von etwa $2 \cdot 10^7$ Hertz. Der Strom im Resonanzfall, der in diesem Kreis fließt, wird, wie ich im folgenden noch zeigen will, im wesentlichen von der Leitfähigkeit des Elektrolyten abhängen, vorausgesetzt, daß die in dem Kreis induzierte Spannung konstant gehalten wird. Danach ist es möglich, die Leitfähigkeit zweier verschiedener Elektrolyte im Hochfrequenzkreis so abzugleichen, daß der Resonanzstrom gleich groß wird. Ist dies der Fall, dann haben die beiden Elektrolyte im hochfrequenten Feld die gleiche Leitfähigkeit, vorausgesetzt, daß alle anderen Faktoren konstant blieben. Sodann vergleicht man die beiden Elektrolyte bei Niederfrequenz auf ihre Leitfähigkeit. Zeigt sich jetzt ein Unterschied in der Leitfähigkeit, dann kann man sagen, die beiden Elektrolyte erfahren im Hochfrequenzkreis eine verschiedene Leitfähigkeitsänderung. Nun nehme ich einen Elektrolyten als Vergleichselektrolyten und kann dann die relative Änderung der Leitfähigkeit des zu untersuchenden Elektrolyten gegen diesen Elektrolyten aus dem Unterschied in der Niederfrequenzleitfähigkeit bestimmen, wenn sie vorher im Hochfrequenzkreis gleiche Leitfähigkeit hatten.

Im folgenden soll der nachstehend abgebildete Resonanzkreis beschrieben werden. Der Kreis

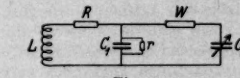


Fig. 1.

besteht aus einer Selbstinduktion L, einem Drehkondensator C_2, der dazu dient, die Resonanz ein-

1) H. Sack, Physik. Zeitschr. **29**, 627, 1928. — B. Brendel, O. Mittelstaedt u. H. Sack, Physik. Zeitschr. **30**, 576, 1929.

zustellen und der Meßzelle C_1, zu der man sich einen Ohmschen Widerstand r parallel geschaltet denken kann, der von der Leitfähigkeit des Elektrolyten in der Zelle herrührt.

Der Ohmsche Widerstand im Kreise LC_1 sei R. Ferner muß ein Widerstand W berücksichtigt werden, der aus dem Ohmschen Widerstand und der Selbstinduktion der Zuleitungen von C_1 und C_2 bestehen wird. Vernachlässigt man vorerst diesen Widerstand W, so erhält man für den komplexen Widerstandsoperator O die Gleichung:

$$O = j\omega L + R + \frac{r}{rj\omega[C_1 + C_2] + 1}.$$

Aus dieser Formel ergibt sich folgendes: Halte ich ω, L und R konstant, dann hängt der Strom nur noch von r und der Summe der beiden Kapazitäten ab. Wollte ich also zwei verschiedene Elektrolyte in zwei verschiedenen Zellen im Hochfrequenzkreis bei Resonanz auf gleiche Leitfähigkeit bringen, so wäre nur nötig, die Widerstandskapazität der einen Zelle so lange zu ändern, bis die Resonanzhöhe bei beiden Elektrolyten die gleiche ist. Die Resonanz könnte ich immer erhalten, indem ich C_2 während dieser Änderung nachstelle und damit die Summe $[C_1 + C_2]$ konstant halte.

Aus zwei Gründen ist ein solches Vorgehen nicht möglich. Erstens hat es sich herausgestellt, daß es nicht erlaubt ist, W zu vernachlässigen. Um die Wirkung von W abschätzen zu können, änderte ich C_1 um 10 cm. Dadurch ergab sich eine Änderung des Resonanzausschlages um etwa 1 Proz., wenn ich mit C_2 wieder auf Resonanz nachstellte. Zweitens darf die Widerstandskapazität der Zelle nicht geändert werden, da damit die Feldverteilung in der Lösung und damit die dielektrischen Verluste im Glas der Zelle geändert werden. Daraus folgt, daß C_1 und C_2 einzeln während der Messung möglichst konstant gehalten werden müssen[1]). Der zu untersuchende und der Vergleichselektrolyt müssen also in der gleichen Zelle im Hochfrequenzkreis auf gleiche Leitfähigkeit gebracht werden. Nun kann aber die Kapazität der Meßzelle durch geringe Unterschiede in der Dielektrizitätskonstanten dieser beiden zu vergleichenden Elektrolyte verschieden sein, denn es werden zwei verschiedene Elektrolyte miteinander verglichen und diese haben noch eine mehr oder weniger verschiedene Konzentration. Der Unterschied der Dielektrizitätskonstanten liegt aber noch unter einem Wert, der auf das Resultat einen wesentlichen Einfluß hat. Bei dem Vergleich des zu untersuchenden Elektrolyten mit dem Vergleichselektrolyten hat sich nämlich gezeigt, daß die Resonanz durch C_2 nicht neu nachgestellt zu werden brauchte.

Damit ist experimentell gezeigt, daß ich zwei verschiedene Elektrolyte im Hochfrequenzkreis auf gleiche Leitfähigkeit abgleichen kann, denn ω, L, R, W, C_1, C_2 und die im Hochfrequenzkreis induzierte Spannung kann ich konstant halten. Haben also die beiden Elektrolyte gleiche Hochfrequenzleitfähigkeit, dann muß auch der Resonanzausschlag gleich groß sein. Auf den aus diesen Überlegungen hervorgegangenen experimentellen Aufbau soll hier nicht näher eingegangen werden, da wesentliche Angaben hierüber schon in dieser Zeitschrift[1]) erschienen sind.

Die Meßzelle.

Als Meßkondensator wurden Zellen aus Glas mit eingeschmolzenen Platinelektroden verwendet. Für den Vergleichselektrolyten wie für den zu untersuchenden Elektrolyten wurde die gleiche Zelle genommen. Dadurch wurde erreicht, daß man stets mit der gleichen Kapazität arbeitete.

Um die kleinen wie auch die großen Konzentrationen mit der gleichen Genauigkeit messen zu können, mußten verschiedene Zellen gebaut werden. Für die größten gemessenen Konzentrationen mußten, da hier die Leitfähigkeit schon groß war, die Elektroden sehr klein und weit voneinander entfernt sein, um noch einen genügend großen Resonanzausschlag im Hochfrequenzkreis zu erreichen. Dabei konnte ich feststellen, daß ein Einfluß der Elektroden- und Zellenform auf das Meßresultat nicht vorhanden ist. Die Messungen hierzu werden im folgenden noch angegeben. Bei der Zelle, die für die höchsten Konzentrationen, die ich noch messen konnte, gedacht

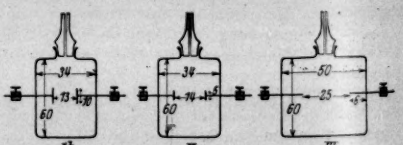


Fig. 2.

war, wurden nur noch vorn abgerundete $^1/_2$ mm starke und 6 mm lange Platinstifte verwendet. Die Platinstifte mußten vorn abgerundet sein und ihre Oberfläche durfte nicht unter einen bestimmten Wert sinken, damit keine Polarisation auftrat. Alle Zellen wurden sorgfältig gereinigt und die Elektroden wurden mit Platinmohr überzogen.

1) Die Gleichung für den Widerstandsoperator mit Berücksichtigung von W ist:

$$O = j\omega L + R + \frac{r(j\omega WC_2 + 1)}{rj\omega[C_1 + C_2] + j\omega WC_2[rj\omega C_1 + 1] + 1}.$$

1) B. Brendel, O. Mittelstaedt, H. Sack, Physik. Zeitschr. **30**, 577, 1929.

Die ungefähren Maße der Zellen sind aus der Fig. 2 zu ersehen. Ein Polarisationseffekt trat bei keiner der Zellen auf, wie ich aus dem scharfen Maximum schließen konnte. Alle Zellen sind durch eine eingeschliffene Kapillare abschließbar, um eine definierte Füllhöhe zu haben.

Die Maße sind in mm angegeben.

Die Widerstandskapazität der einzelnen Zellen war für:

Zelle Ib	0,287 cm^{-1}
Zelle II	0,617 cm^{-1}
Zelle III	1,174 cm^{-1}.

Die Messung.

Es sei ein Elektrolyt A auf seine Leitfähigkeitsänderung im hochfrequenten Felde zu untersuchen. Dazu wird eine bestimmte Konzentration des Elektrolyten A hergestellt. Die Konzentration des Vergleichselektrolyten, es sei KCl, wird so eingestellt, daß dessen Leitfähigkeit etwa der des zu messenden Elektrolyten A entspricht. Nachdem die Lösungen auf konstante Temperatur gebracht worden sind, wird die Meßzelle nacheinander abwechselnd mit dem Elektrolyten A und der KCl-Lösung gefüllt und der zugehörige Resonanzausschlag gemessen. Sofort, nachdem die

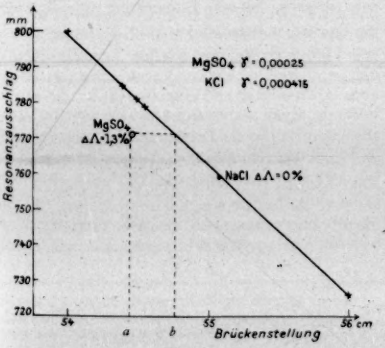


Fig. 3.

jeweilige Ablesung gemacht ist, wird die Niederfrequenzleitfähigkeit, d. h. die Brückenstellung, in der Wheatstonschen Brücke, ohne den Elektrolyten umzufüllen, gemessen. Dabei wird außerdem die KCl-Konzentration im Glaskolben in sehr kleinen Grenzen so lange variiert, bis der Resonanzausschlag im Hochfrequenzkreis für KCl annähernd der Gleiche ist, wie für den Elektrolyten A. Dadurch erhält man eine Eichkurve für KCl, nämlich den Resonanzausschlag als Funktion der Niederfrequenzleitfähigkeit, oder einfacher, als Funktion der Brückenstellung. In der Fig. 3 ist eine solche Kurve gezeichnet. Als Abszisse ist die Stellung der Wheatstonschen Brücke, als Ordinate der Resonanzausschlag aufgetragen.

Wenn nun die Leitfähigkeit der beiden Elektrolyte im Hochfrequenzkreis die Gleiche geblieben wäre, dann müßten die Punkte des Elektrolyten A auf der Eichkurve liegen. Liegen sie aber darunter, wie es in der Figur für $MgSO_4$ zu sehen ist, so bedeutet das, daß die Leitfähigkeit des Elektrolyten A um einen größeren Wert zugenommen hat als die von KCl. Liegen die Punkte jedoch darüber, so bedeutet das, daß die Leitfähigkeit des Elektrolyten A weniger zugenommen hat als die von KCl oder abgenommen hat, denn KCl hat auch eine Leitfähigkeitszunahme, die berücksichtigt werden muß.

Als Vergleichselektrolyt wird KCl genommen, ein ein-einwertiger Elektrolyt, der theoretisch eine geringe Leitfähigkeitsvermehrung im Hochfrequenzkreis erfährt. KCl hat theoretisch bei einer Wellenlänge von 16 m im Höchstfall eine Leitfähigkeitszunahme von 0,3 Proz. gegenüber der Niederfrequenzleitfähigkeit. Ein Fehler in der Theorie bei KCl kann also auf die theoretischen Angaben bei den untersuchten Elektrolyten nicht viel ausmachen, da diese Elektrolyte meist einen viel größeren Effekt zeigen. Die Änderung der Dielektrizitätskonstante bei der Variation der Konzentration des Vergleichselektrolyten KCl ist so gering, daß ein Nachstellen auf Resonanz nicht nötig ist.

Das Zahlenmaterial.

a) Die Kontrollmessungen.

Die Genauigkeit der Methode möchte ich an den Messungen mit $CuSO_4$ zeigen. Dazu sind in der folgenden Tabelle für die sämtlichen Konzentrationen, die an $CuSO_4$ bei einer Wellenlänge von 16 m gemessen wurden, die Fehler angegeben. Jedes Resultat für eine Konzentration ist der Mittelwert aus meist neun Einzelresultaten. Mit ε ist nun der mittlere Fehler der Einzelmessung und mit E der mittlere Fehler des Resultates angegeben.

Tabelle I.

0,9	1	1,4	2	2,5	4,5	6	6,5	9	10	15	15	20,5	25	30	30	40	50	$\gamma \times 10^4$
3	2,5	2	0,3	2	2,3	2	2	1,2	0,3	2,5	1	1,7	2,7	1,3	2	1,5	1	$\pm \varepsilon$ in ‰
1,4	1	0,7	0,1	0,7	1	0,7	0,7	0,4	0,1	1	0,4	0,5	1	0,7	1	0,7	0,4	$\pm E$ in ‰

Daraus ist deutlich zu ersehen, daß das Resultat auf etwa 1 ‰ angegeben werden kann.

Als Kontrollmessung, ob das Resultat von der Form der Zelle und der Elektroden beeinflußt wird, wurden folgende Messungen ausgeführt. Zwischen den Zellen I und II ist die Größe und der Abstand der Elektroden verschieden. Es ergab sich an $La(NO_3)_3$ bei 16 m und $\gamma = 5 \times 10^{-4}$ Mol pro Liter;

mit Zelle I 6 ‰,
mit Zelle II 5,8 ‰ Leitfähigkeitsänderung.

An $CuSO_4$ erhielt ich bei einer Wellenlänge von 16 m und einer Temperatur von 20° die Werte:

bei $\gamma = 9 \times 10^{-4}$ Mol pro Liter mit Zelle I 13,6 ‰,
bei $\gamma = 10 \times 10^{-4}$ Mol pro Liter mit Zelle II 13 ‰ Leitfähigkeitsänderung.

Bei einer Wellenlänge von 30 m erhielt ich an $MgSO_4$ bei $\gamma = 0{,}001$ Mol pro Liter und einer Temperatur von 20°

mit Zelle I 10 ‰,
mit Zelle II 9,1 ‰.

Die Energie im Resonanzkreis war dabei die Gleiche, aber das Galvanometer G_2 wurde bei der Messung mit der zweiten Zelle geshuntet. Mit zwei Zellen, die die gleiche Elektrodengröße, aber verschiedenen Elektrodenabstand hatten, erhielt ich mit $CuSO_4$ bei einer Konzentration von $\gamma = 0{,}00015$ Mol pro Liter die Resultate 12,7‰ und 11,9‰. Endlich wurden noch zwei Zellen verglichen, von denen die eine Platten als Elektroden und die andere nur noch 6 mm lange Platinstifte hatte. Sie ergaben mit $CuSO_4$ von $\gamma = 0{,}003$ Mol pro Liter beide das Resultat 8,4‰. Es ergibt sich also innerhalb des Meßfehlers von 1‰ keine Einwirkung der Zellenform auf das Resultat.

Es wurde ferner untersucht, ob der Kopplungsgrad das Meßresultat fälschen würde. Mit der Zelle II wurden deshalb bei 30 m Wellenlänge Messungen bei verschiedener Energie im Resonanzkreis vorgenommen. Der Ausschlag des Energiekontrollinstrumentes betrug bei der zweiten Messung etwa das Doppelte des ersten. Es ergab sich aber in beiden Fällen für $MgSO_4$ ($\gamma = 0{,}0015$ Mol pro Liter) eine Leitfähigkeitsänderung gegen KCl von 6,4 ‰.

Ferner erhielt ich bei mehrmaligem Auswechseln der Zelle im Resonanzkreis stets den gleichen Resonanzausschlag. Ein prinzipieller Fehler dürfte danach in der Methode nicht vorhanden sein.

b) Die Meßergebnisse.

Im folgenden sollen die Messungen, die bei einer Wellenlänge von 16 m und bei einer Temperatur von 20° gemacht worden sind, mitgeteilt werden. Außerdem werden noch einige Resultate an $MgSO_4$ bei einer Temperatur von 25° angegeben. Die zugehörigen theoretischen Werte wurden mit Beweglichkeiten gerechnet, die den Tabellen von Landolt-Börnstein oder dem Lehrbuch von Walden für 18° entnommen wurden. Nur für die Beweglichkeit des $Fe(CN)_6$-Ions wurde ein Wert genommen, der von Burrows[1]) für 25° angegeben ist. Da nun die experimentellen Werte bei 20° gemessen wurden, so liegt eine kleine Differenz zwischen den gemessenen und den theoretischen Werten von vornherein vor. Die Differenz liegt noch innerhalb des experimentellen Fehlers. Die theoretische Kurve müßte deshalb etwas tiefer liegen und bei $K_4Fe(CN)_6$ etwas höher.

Der theoretisch für KCl zu erwartende Effekt wurde von dem absoluten Effekt, den der zu untersuchende Elektrolyt theoretisch geben müßte, abgezogen. Das gibt dann die prozentuale relative Leitfähigkeitsänderung des betreffenden Elektrolyten gegen KCl. In den folgenden Figuren ist als Abszisse die Konzentration in Mol pro Liter und als Ordinate die prozentuale relative Leitfähigkeitsänderung gegen KCl aufgetragen. Die Kurven müssen ein Maximum zeigen, weil bei kleinen Konzentrationen die Ionen so weit voneinander entfernt sind, daß eine Einwirkung untereinander nur gering vorhanden ist, und $\Lambda_f^{(0)}$ selbst schon sehr klein ist. Bei den großen Konzentrationen dagegen, wo die molare Leitfähigkeit groß ist, und die Ionen enger zusammen sind, nimmt die Relaxationszeit ab. Man hätte zwar einen großen absoluten Betrag der Leitfähigkeitsänderung, weil $\Lambda_f^{(0)}$ groß ist, aber durch die fest gegebene Wellenlänge ist man jetzt weiter von der Relaxationszeit entfernt als bei kleinen Konzentrationen. Daher nimmt die prozentuale relative Leitfähigkeitsänderung bei großen Konzentrationen wieder ab.

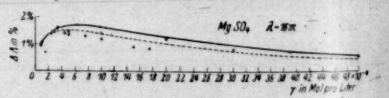


Fig. 4.

In Fig. 4 und Tab. II sind nun die Meßresultate an $MgSO_4$ bei 25° und 20° wiedergegeben. Die bei 25° gemessenen Punke sind mit + bezeichnet. Die dieser Temperatur zugehörige theoretische Kurve ist gestrichelt gezeichnet.

Beim Übergang zu 20° erhöht sich der Effekt theoretisch etwas. Die theoretische Kurve ist für 18° gerechnet und ausgezogen gezeichnet. Erhöht man die experimentell bei 25° gefundenen Punkte

1) P. Debye u. H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 416, 1928.

Tabelle II.
$MgSO_4$

20°				25°			
Experimentelle Werte		Theoretische Werte		Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
5	14,5‰	1	11,3‰	0,9	9,3‰	1	11,0‰
10	14,0‰	2	14,0‰	1	10,5‰	3	14,5‰
15	11,7‰	4	16,3‰	2,5	14,0‰	6	14,9‰
20	12,0‰	7	17,5‰	3,5	16,0‰	9	14,3‰
30	8,1‰	12	15,7‰	4,4	14,0‰	16	11,8‰
39	7,5‰	20	12,8‰	5	13,3‰	25	8,8‰
50	5,0‰	30	9,7‰	7,5	13,0‰	36	6,4‰
		40	7,4‰	10	12,0‰	49	4,5‰
		50	6,9‰	15	9,0‰		
				17,5	8,4‰		

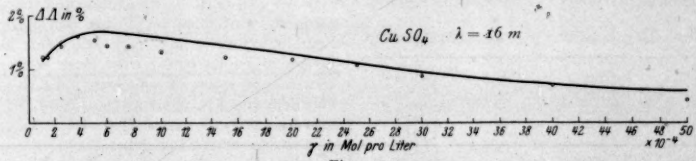


Fig. 5.

um den theoretisch bestimmten Betrag, dann stehen diese Punkte mit den für 20° gefundenen gut im Einklang. Die experimentelle Temperaturabhängigkeit des Effektes stimmt also mit der Theorie überein. Die experimentell bestimmten Werte zeigen aber eine geringe systematische Abweichung, die bei einer Konzentration von etwa 0,0004 Mol pro Liter beginnt und bis 0,0022 Mol pro Liter reicht.

Das gleiche Bild, mit den gleichen Abweichungen und derselben Größe des Effektes, ergeben die Resultate an $CuSO_4$, die in Fig. 5 und Tab. III angegeben sind.

Tabelle III.
$CuSO_4$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
0,9	10,3‰	1	11,3‰
1	12,5‰	1,25	11,8‰
1,4	12,1‰	2,5	14,9‰
2	14,4‰	4	16,1‰
2,5	16,4‰	5	16,8‰
4,5	14,8‰	7,5	16,2‰
6	13,2‰	10	15,6‰
6,5	14,4‰	20	12,5‰
9	13,6‰	30	9,3‰
10	13,0‰	40	7,0‰
15	12,3‰	50	6,1‰
20,5	11,7‰		
25	10,6‰		
30	8,4‰		
40	7,2‰		
50	4,0‰		

Zwischen $MgSO_4$ und $CuSO_4$ ist theoretisch in den Resultaten nur eine kleine Abweichung vorhanden. Sie ergibt sich aus einer geringen Verschiedenheit der Beweglichkeiten des *Mg*- und *Cu*-Ions und damit der Relaxationszeit von $MgSO_4$ und $CuSO_4$. Diese Differenz liegt jedoch innerhalb des experimentellen Meßfehlers. Tatsächlich konnte auch experimentell bei dieser Wellenlänge (16 m) kein Unterschied des Effektes festgestellt werden.

Eine sehr schöne Übereinstimmung mit der Theorie zeigen die Resultate an $La(NO_3)_3$ in Fig. 6 und Tab. IV.

Tabelle IV.
$La(NO_3)_3$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
0,7	6,0‰	0,5	4,7‰
1	6,9‰	1	6,0‰
1,5	7,2‰	2	6,9‰
2,1	7,5‰	4	7,4‰
2,9	7,0‰	9	5,7‰
3,4	6,5‰	15	4,8‰
5	6,0‰	23	3,3‰
6	7,0‰		
9	4,9‰		
13,3	4,9‰		
22	3,4‰		

Nur das Maximum liegt etwas höher als theoretisch zu erwarten ist. Ein ähnliches Bild

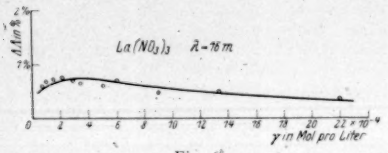


Fig. 6.

geben Fig. 7 und Tab. V, die die Resultate an $K_4Fe(CN)_6$ wiedergeben.

Tabelle V.

$K_4Fe(CN_6)$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
0,4	7,2‰	0,5	7,4‰
0,7	7,2‰	1	8,7‰
1,2	9,0‰	2	8,9‰
1,5	10,0‰	3	8,4‰
2,3	8,4‰	4	7,8‰
3	8,2‰	5	7,2‰
6,5	5,0‰	10	4,1‰
9,5	4,6‰	15	2,6‰
14	4,5‰		

Hier ist aber zu bedenken, daß die theoretischen Werte für eine Temperatur von 25° gerechnet sind. Die richtige theoretische Kurve konnte ich nicht angeben, da die Beweglichkeiten

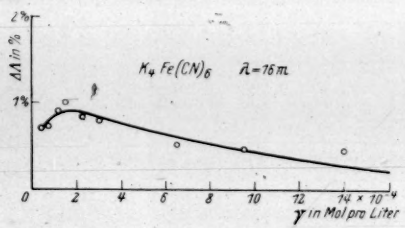


Fig. 7.

für eine Temperatur von 20° fehlen. Für 20° würde die theoretische Kurve etwas höher liegen und das Maximum etwas nach größeren Konzentrationen verschoben sein.

Zwischen KCl und $NaCl$ tritt theoretisch nur ein geringer Effekt auf, denn die Beweglichkeiten sind nicht sehr verschieden, und der Effekt ist selber schon sehr klein. Es ließ sich auch tatsächlich relativ zu KCl kein Effekt feststellen, wie aus der Tab. VI zu ersehen ist.

Die drei über einen größeren Konzentrationsbereich angestellten Messungen ergaben innerhalb des angegebenen Fehlers den Wert Null.

Tabelle VI.

$NaCl$

$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl experimentell	$\Delta\Lambda$ gegen KCl theoretisch	$\Delta\Lambda$ absolut
5	— 0,6‰	0,1‰	2,1‰
26	0,3‰	0,2‰	3,0‰
59	— 0,3‰	0,0‰	1,4‰

Dies bedeutet, daß $NaCl$ bei einer Wellenlänge von 16 m und einer Temperatur von 20° die gleiche Leitfähigkeitsänderung erfährt wie KCl.

Ferner war die Untersuchung der Säuren und Basen interessant. Infolge der großen Beweglichkeit des H-Ions (315 bei 18°) und des OH-Ions (170 bei 18°) wird die Relaxationszeit sehr klein. Dadurch wird aber der Punkt der maximalen Leitfähigkeitserhöhung erst bei sehr kleinen Wellenlängen erreichbar. Bei einer Wellenlänge von 16 m war also ein sehr kleiner Effekt gegenüber dem von KCl zu erwarten. In Tab. VII sind nun die an H_2SO_4 und in Tab. VIII die an HCl gefundenen Werte angegeben.

Tabelle VII.

H_2SO_4

$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl experimentell	$\Delta\Lambda$ gegen KCl theoretisch	$\Delta\Lambda$ absolut
0,5	1,0‰	0,2‰	3,4‰
1	0,8‰	0,2‰	3,6‰
1,5	0,0‰	0,1‰	3,0‰
2	— 1,0‰	0,0‰	2,0‰

Tabelle VIII.

HCl

$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl experimentell	$\Delta\Lambda$ gegen KCl theoretisch	$\Delta\Lambda$ absolut
1	— 1,0‰	— 1,0‰	+ 1,5‰
2	— 1,0‰	— 1,0‰	+ 1,8‰
3	— 2,3‰	— 1,2‰	+ 0,7‰

Die Werte von H_2SO_4 sind bis auf einen positiv und stimmen innerhalb des Fehlers mit der Theorie überein. Gegenüber HCl, das nur negative Resultate ergab, die im folgenden noch erklärt werden sollen, hat H_2SO_4 relativ große Werte, da es ein ein-zweiwertiger Elektrolyt ist, dessen Effekt größer als der von KCl ist. Die negativen Resultate an HCl bedeuten nicht etwa eine Abnahme der Leitfähigkeit. Sondern KCl hat in diesem Fall eine größere Leitfähigkeitszunahme als HCl. Ein Beispiel möge dies erläutern. Es entspricht etwa der mittleren Konzentration von HCl (0,0002 Mol pro Liter) eine 0,0005 molare Lösung von KCl. Diese beiden

Konzentrationen haben etwa die gleiche molekulare Leitfähigkeit. *KCl* hat bei dieser Konzentration theoretisch einen Effekt von $2{,}8^0/_{00}$. Da wir nun *KCl* als Vergleichselektrolyt haben, so bleibt für die absolute Änderung der Leitfähigkeit von *HCl*, bei einem gemessenen Effekt von $-1{,}0^0/_{00}$, $+1{,}8^0/_{00}$, also ebenfalls eine Leitfähigkeitszunahme. Die Resultate an *HCl* stimmen denn auch sehr gut mit der Theorie überein. Ähnliche Resultate erhielt ich bei den Basen $Ba(OH)_2$ und $K(OH)$. Die einwertige Base $K(OH)$ gibt wie die einwertige Säure *HCl* gegen *KCl* negative Werte. Die Ergebnisse von beiden stimmen innerhalb des Fehlers mit der Theorie überein. In den Tab. IX und X sind die theoretischen und die gefundenen Werte angegeben.

Tabelle IX.
$Ba(OH)_2$

$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen *KCl* experimentell	$\Delta\Lambda$ gegen *KCl* theoretisch	$\Delta\Lambda$ absolut
1,2	$2{,}0^0/_{00}$	$1{,}2^0/_{00}$	$4{,}7^0/_{00}$
7,0	$2{,}0^0/_{00}$	$0{,}8^0/_{00}$	$4{,}0^0/_{00}$

Tabelle X.
$K(OH)$

$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen *KCl* experimentell	$\Delta\Lambda$ gegen *KCl* theoretisch	$\Delta\Lambda$ absolut
4	$-2{,}6^0/_{00}$	$-0{,}8^0/_{00}$	$0{,}4^0/_{00}$
25	$-1{,}3^0/_{00}$	$-0{,}5^0/_{00}$	$0{,}5^0/_{00}$

Um das Verhalten der schwachen Elektrolyte kennenzulernen, wurden Messungen an CH_3COOH und $HgCl_2$ vorgenommen. Beide haben bekanntlich einen sehr kleinen Dissoziationsgrad. Wie aus den Tab. XI und XII zu ersehen ist, sind die Resultate an $HgCl_2$ durchweg negativ. Addiert man den theoretischen Wert der Leitfähigkeitsänderung der entsprechenden *KCl*-Lösung, so erhält man die absoluten Werte. Es ergaben sich dabei geringe Leitfähigkeitszunahmen, bis auf die kleinste Konzentration, die eine Leitfähigkeitsabnahme zeigt. Eine geringe Leitfähigkeitszunahme, vor allem bei geringer Konzentration, zeigte CH_3COOH. Damit ist ein anormales Verhalten der schwachen Elektrolyte wahrscheinlich nicht vorhanden.

Tabelle XI.
$HgCl_2$

$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen *KCl* experimentell	$\Delta\Lambda$ absolut
25	$-6{,}9^0/_{00}$	$-4{,}8^0/_{00}$
125	$-1{,}0^0/_{00}$	$1{,}4^0/_{00}$
250	$-2{,}0^0/_{00}$	$0{,}7^0/_{00}$
500	$-2{,}4^0/_{00}$	$0{,}3^0/_{00}$
1250	$-0{,}8^0/_{00}$	$2{,}2^0/_{00}$

Tabelle XII.
CH_3COOH

$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen *KCl* experimentell	$\Delta\Lambda$ absolut
20	$1{,}5^0/_{00}$	$4{,}3^0/_{00}$
50	$-1{,}9^0/_{00}$	$1{,}1^0/_{00}$
500	$-3{,}1^0/_{00}$	$-0{,}5^0/_{00}$

Es wurde nun zu etwa der halben Frequenz, zu einer Wellenlänge von 30 m übergegangen. Die Genauigkeit blieb gleich. Die im folgenden angegebenen Messungen sind also bei einer Wellenlänge von 30 m und einer Temperatur von 20^0 ausgeführt worden. Jetzt ergaben die Resultate an $MgSO_4$ nicht die systematischen Abweichungen, wie sie bei der Wellenlänge von 16 m auftraten. In Tab. XIII und Fig. 8 sind die Resultate an $MgSO_4$ dargestellt.

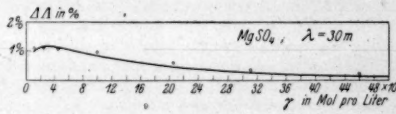


Fig. 8.

Tabelle XIII.
$MgSO_4$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen *KCl*	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen *KCl*
1,1	$11{,}0^0/_{00}$	1	$9{,}8^0/_{00}$
2,5	$11{,}0^0/_{00}$	2	$11{,}2^0/_{00}$
4,5	$10{,}4^0/_{00}$	4	$11{,}3^0/_{00}$
10	$9{,}5^0/_{00}$	6	$10{,}6^0/_{00}$
15	$6{,}4^0/_{00}$	9	$9{,}2^0/_{00}$
20,5	$6{,}0^0/_{00}$	16	$6{,}0^0/_{00}$
31	$3{,}7^0/_{00}$	25	$4{,}0^0/_{00}$
48	$2{,}8^0/_{00}$	36	$2{,}2^0/_{00}$
		49	$1{,}9^0/_{00}$

Die Resultate an $CuSO_4$ in Fig. 9 und

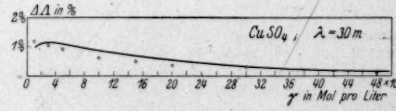


Fig. 9.

Tab. XIV ergeben noch die Abweichungen von der theoretischen Kurve im gleichen Sinn.

Tabelle XIV.

$CuSO_4$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
1	12,0‰	1	9,8‰
3	10,2‰	2	11,2‰
5	9,0‰	4	11,2‰
10	6,0‰	10	8,6‰
15	4,6‰	15	6,3‰
20	3,3‰	20	5,0‰
30	2,8‰	30	3,1‰
48	1,0‰	50	1,6‰

Es liegt also jetzt in den experimentellen Resultaten zwischen $MgSO_4$ und $CuSO_4$ eine Differenz vor. Die Abweichungen zwischen den beiden Elektrolyten beginnen etwa bei einer Konzentration von 0,0003 Mol pro Liter und sind bis zu einer Konzentration von 0,003 Mol pro Liter vorhanden. Bei den höheren und den kleineren Konzentrationen stimmen die Resultate der beiden Elektrolyte wieder mit der Theorie überein.

$La(NO_3)_3$, dessen prozentuale relative Leitfähigkeitsänderungen bei 30 m Wellenlänge in

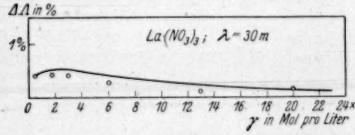


Fig. 10.

Fig. 10 und Tab. XV angegeben sind, zeigt innerhalb des Meßfehlers Übereinstimmung mit der Theorie. Allerdings liegen bei den mittleren Konzentrationen die gemessenen Punkte systematisch etwas unterhalb der theoretischen Kurve.

Tabelle XV.

$La(NO_3)_3$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
0,5	4,0‰	0,5	4,3‰
1,8	4,3‰	1	5,0‰
3	4,2‰	2	5,3‰
6	2,7‰	4	4,9‰
13	1,1‰	9	3,2‰
20	2,1‰	15	1,9‰
		23	1,2‰

Die an $K_4Fe(CN)_6$ gemessenen Werte sind in Fig. 11 und Tab. XVI dargestellt. Auch hier werden die experimentellen Ergebnisse durch die Theorie gut wiedergegeben. Die theoretische Kurve ist, wie bei den Ergebnissen für die Wellenlänge von 16 m, für eine Temperatur von 25° gerechnet. Für eine Temperatur von 20° liegt die theoretische Kurve etwas höher.

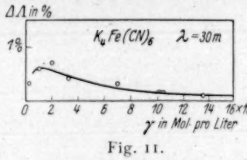


Fig. 11.

Tabelle XVI.

$K_4Fe(CN)_6$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
0,25	3,2‰	0,5	5,6‰
1	6,0‰	1	6,5‰
2	7,0‰	2	5,8‰
3,3	4,2‰	3	5,1‰
7	3,0‰	4	4,0‰
13,5	1,0‰	5	3,3‰
		10	1,5‰
		15	1,1‰

Vergleicht man diese vier Kurven mit denen, die ich bei 16 m erhielt, so sieht man, daß der Effekt wesentlich kleiner geworden ist. Mit Ausnahme des $MgSO_4$, das die bei 16 m gefundenen Abweichungen nicht mehr gibt, ist er um den gleichen Wert geringer geworden, wie es die Theorie in den einzelnen Fällen angibt. Es wird also die Abhängigkeit des Effektes von der Frequenz durch die Theorie richtig wiedergegeben.

Die experimentellen Werte, die an $NaCl$ bei 30 m Wellenlänge gefunden wurden (Tab. XVII), geben bei allen drei Konzentrationen praktisch den Wert Null.

Tabelle XVII.

$NaCl$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
5	0,0‰	5	0,2‰
30	0,5‰	30	0,1‰
59	0,0‰	59	0,0‰

$NaCl$ hat also auch bei dieser Wellenlänge die gleiche Leitfähigkeitsänderung wie KCl. Die ein-zweiwertige Säure H_2SO_4 gibt bei größeren Konzentrationen einen kleineren Effekt als es die

Theorie verlangt, aber die absolute Leitfähigkeitsänderung bleibt positiv. Die Werte sind in Tab. XVIII angegeben.

Tabelle XVIII.

H_2SO_4

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
0,5	0,0‰	0,5	0,2‰
2,5	— 1,2‰	2,5	0,7‰
5	— 1,1‰	5	0,1‰

Die ein-einwertige Säure HCl gibt ebenfalls wesentlich geringere experimentelle Resultate als die zugehörigen theoretischen. Wie man aus der Tab. XIX ersieht, sind die absoluten Werte sogar negativ, was einer Leitfähigkeitsverringerung entspricht. Die absoluten Werte liegen aber innerhalb des Meßfehlers bei Null, so daß ich von einer Leitfähigkeitsverringerung noch nicht sprechen möchte.

Tabelle XIX.

HCl

Experimentelle Werte		$\Delta\Lambda$ absolut	Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl		$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
1	— 2,7‰	— 0,7‰	1	— 0,8‰
5	— 2,3‰	— 0,8‰	5	— 0,6‰
10	— 1,6‰	— 0,6‰	10	— 0,4‰

Die beiden Basen geben innerhalb des Fehlers mit der Theorie übereinstimmende Resultate. Die Ergebnisse sind in den Tab. XX und XXI angegeben.

Tabelle XX.

$Ba(OH)_2$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
2	0,4‰	2	0,9‰
7	— 0,5‰	7	0,5‰

Tabelle XXI.

$K(OH)$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
3,5	0,0‰	3,5	— 0,5‰
25	— 0,3‰	25	— 0,3‰

Es wurde auch bei dieser Wellenlänge ein schwacher Elektrolyt, nämlich CH_3COOH, gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. XXII dargestellt. Ich fand bei allen Konzentrationen negative Resultate gegen KCl. Berücksichtigt man den Meßfehler, so liegt der Wert der absoluten Leitfähigkeitsänderung um Null herum.

Tabelle XXII.

CH_3COOH

$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl experimentell	$\Delta\Lambda$ absolut
40	— 1,5‰	0,6‰
50	— 1,6‰	0,4‰
500	— 2,3‰	— 1,1‰

Zur Untersuchung der bei $MgSO_4$ und $CuSO_4$ bei einer Wellenlänge von 16 m und bei $CuSO_4$ bei 30 m gefundenen Abweichungen von der theoretischen Kurve wurden Messungen an $ZnSO_4$ und $CdSO_4$ vorgenommen. Es wurden je zwei Konzentrationen des fraglichen Bereichs bei den Wellenlängen 16 m und 30 m gemessen. Die Resultate an $ZnSO_4$ sind in den Tab. XXIII und XXIV und die an $CdSO_4$ in den Tab. XXV und XXVI angegeben. Es zeigte sich, daß beide Elektrolyte, vor allem aber $CdSO_4$, bei beiden Wellenlängen wesentlich kleinere Leitfähigkeitsänderungen haben, als die Theorie voraussagt.

Tabelle XXIII.

$ZnSO_4$ $\lambda = 16$ m

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
10	12,1‰	10	16,1‰
20	9,6‰	20	12,6‰

Tabelle XXIV.

$ZnSO_4$ $\lambda = 30$ m

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
10	6,5‰	10	9,4‰
20	5,0‰	20	5,0‰

Tabelle XXV.

$CdSO_4$ $\lambda = 16$ m

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
14	10‰	14	15,0‰
26	7‰	26	10,5‰

Tabelle XXVI.

$CdSO_4$ $\lambda = 30$ m

Experimentelle Werte		Theoretische Werte	
$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl	$\gamma \times 10^4$	$\Delta\Lambda$ gegen KCl
14	5,4‰	14	7,3‰
26	3,0‰	26	4,1‰

Zur Deutung dieser Abweichungen möchte ich zunächst daran erinnern, daß die Theorie als Grenzgesetz für kleine Konzentrationen gedacht ist, und daß obige Konzentrationen schon relativ große Konzentrationen sind. Ferner aber haben die vier binären Elektrolyte untereinander Abweichungen in der Niederfrequenzleitfähigkeit. Rechnet man deshalb einmal die prozentuale absolute Leitfähigkeitsänderung aus den experimentellen Resultaten nicht bezüglich der molaren Leitfähigkeit, sondern in bezug auf den die Leitfähigkeit verringernden Teil ($\Lambda_\infty - \Lambda$), so erhält man

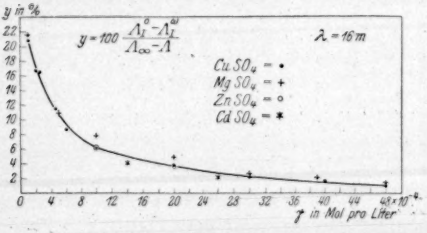


Fig. 12.

die in Fig. 12 dargestellten Werte für eine Wellenlänge von 16 m und eine Temperatur von 20°. ($\Lambda_\infty - \Lambda$) wurde aus der Differenz zwischen der Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung und der molaren Leitfähigkeit nach den Tabellen von Kohlrausch-Holborn berechnet.

Innerhalb des Fehlers stimmen jetzt die $CuSO_4$-, $ZnSO_4$-, $MgSO_4$- und $CdSO_4$-Werte überein, nur ein Wert von $MgSO_4$ fällt in dem fraglichen Gebiet heraus. Es kann sein, daß die Differenz in der Niederfrequenzleitfähigkeit der vier Elektrolyte diese Abweichung erklärt.

Zusammenfassung und Schluß.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Resonanzmethode entwickelt, die gestattet, die Leitfähigkeit zweier Elektrolyte im Hochfrequenzkreis zu vergleichen. Die Leitfähigkeit des zu untersuchenden und des Vergleichselektrolyten wurde so aufeinander abgeglichen, daß die Impedanz des Resonanzkreises im Resonanzfall die Gleiche blieb, wenn man auch die Elektrolyte vertauschte. Aus der Verschiedenheit der Niederfrequenzleitfähigkeit konnte man dann auf die Leitfähigkeitsänderung des zu untersuchenden Elektrolyten schließen. Für die theoretischen Angaben mußte dabei die geringe theoretische Leitfähigkeitsänderung des Vergleichselektrolyten KCl berücksichtigt werden. Bei zwei verschiedenen Frequenzen, nämlich bei Wellenlängen von 16 und 30 m, wurden an zwölf verschiedenen Elektrolyten, deren Wertigkeit und Art wesentlich war, Messungen in Abhängigkeit von der Konzentration gemacht.

Eine geringe Leitfähigkeitsabnahme, wie sie Deubner[1]) an HCl bei einer Wellenlänge von 34 m gefunden hat, konnte ich mit Ausnahme des einen Wertes an $HgCl_2$, nicht feststellen. Sieht man von der geringen Veränderung der theoretischen Kurve bei $K_4Fe(CN)_6$ durch zu hohe Beweglichkeit des $Fe(CN)_6$-Ions ab, so ist die Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den theoretischen gut, während Rieckhoff[2]) für diesen Elektrolyten bei einer Wellenlänge von 1 m eine Verschiebung des Maximums findet. Außer einigen Abweichungen findet Rieckhoff bei einer Reihe von Elektrolyten bis zu hohen Konzentrationen Übereinstimmung mit der Theorie des Dispersionseffektes von Debye und Falkenhagen[3]). Die von mir gefundenen Resultate zeigen ebenfalls eine gute Bestätigung der theoretischen Rechnungen, in Hinsicht auf die Größe und die Konzentrations-, Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des Effektes.

Zum Schluß ist es mir noch ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit und die jederzeit bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank zu sagen. Ebenso möchte ich Herrn Dr. H. Sack für das rege Interesse danken, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

1) A. Deubner, Physik. Zeitschr. **30**, 946, 1929; A. Deubner, Annalen d. Phys. **5**, 305, 1930.
2) H. Rieckhoff, Annalen d. Phys. **2**, 5, 1929.
3) P. Debye u. H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121, 401, 1928.

(Eingegangen 29. Januar 1931.)

Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern.

(VII. Mitteilung)

Über die physikalische Konstitution der Ölserie.

Von Heinrich Löwy.

Die elektrische Detailanalyse des Erdinnern, deren Theorie ich anderen Orts dargelegt habe[1]), beruht auf zwei allgemeinen, von M. Abraham und A. Sommerfeld herrührenden Sätzen der Maxwellschen Theorie und einer Hypothese über die elektrischen Konstanten der Ölserie. Nach dieser, durch geologische Tatsachen nahegelegten Hypothese ist der Ort des Öllagers dadurch gekennzeichnet, daß das in den tonigen Stufen der Ölserie enthaltene Salzwasser in disperser Weise verteilt oder aber (wie in den produktiven Stufen) vom Erdöl geschieden und abgewandert ist, so daß die Ölserie als Ganzes — trotz ihres Salzwassergehalts — durch geringe elektrische Leitfähigkeit bei erhöhter Dielektrizitätskonstante ausgezeichnet ist[2]).

Eine Einladung der Standard-Oil Development Co. (N. Y.) gab mir Gelegenheit, diese Hypothese zu prüfen. Als Versuchsfeld habe ich Süd-Californien gewählt. Ich traf Anfang August 1928 dort ein und studierte zunächst eine Vorfrage, welche die Grundbedingung für die elektrodynamische Erforschung des Erdinnern ist, nämlich die Frage:

Ist der Boden in ariden Gebieten elektrisch durchsichtig?

In diesem Fall müßte es möglich sein, in einem blanken, auf dem Boden liegenden Draht elektrische Schwingungen zu erregen. Um sicher zu gehn, habe ich für diesen Versuch einen Ort gewählt, der in dieser Jahreszeit die günstigsten Bedingungen für das Gelingen bietet: die Mojave-Wüste. In seinem Vorwort zu den „Routes to desert watering places“[3]) sagt O. E. Meinzer von diesem Gebiet: „It is the hottest and most arid part of the United States ... Over large parts of the area the average annual rainfall is less than 5 inches. The slight rainfall and the high temperature together produce a high degree of aridity for most of the area“. (l. c. p. XIII.)

Der erste Versuch in der Mojave-Wüste fand am 6. August, 5 Uhr nachmittags, einige Meilen nordöstlich von Mojave statt. Als Antenne wurden zwei blanke, je 200 m lange Kupferlitzen benützt. Die Schwingung konnte erregt werden, obwohl die Antenne ohne jegliche Isolation auf dem Boden lag. Das gleiche günstige Resultat ergaben die Versuche am 8. und 9. August auf dem Grund des ausgetrockneten Buena Vista Lake (im San Joaquin Valley) und die Versuche am 10. August auf der Comanche Drive östlich von Bakersfield, sowie in der Wüste nördlich Palmdale.

Ermutigt durch den Versuch im Buena Vista Lake, der ja außerhalb der ariden Zone liegt, habe ich, nach Los Angeles zurückgekehrt, die Versuche hier fortgesetzt und die überraschende Entdeckung gemacht, daß — in dieser Jahreszeit — der Boden in diesem semiariden Gebiet bis in unmittelbare Nähe der Meeresküste ebenso transparent ist wie in der Mojave-Wüste. Am 12. August habe ich auf Coppley Place auf Beverley Hills und an der Pazifischen Küste bei Santa Monica, am 13. August an der Küste bei Castellamare experimentiert. Auch der Ufersand erweist sich, selbst in geringer (5 m) Entfernung vom Wasser, und an Stellen, die zur Flutzeit überschwemmt sind, als ein ideales Dielektrikum.

Nach einer Pause, die der Beschaffung einer elektrisch betriebenen Antennenhaspel diente, folgt der bemerkenswerte Versuch vom 22. August am Nordostabhang der Palos Verdes Hügel (unweit Redondo). Hier stoße ich zum erstenmal auf eine Stelle, wo es nicht möglich war, die Antenne zu erregen. Ich habe natürlich zuerst an einen Defekt des Senders gedacht, aber bald gemerkt, daß es sich um eine für diesen Ort charakteristische Erscheinung handelt. Die volle Bedeutung dieser Beobachtung ist mir allerdings erst im Lauf der weiteren Versuche klar geworden.

Es folgen wieder durchwegs positive Versuche: am 23. August an der Küste am Malibu Creek (zwischen Santa Monica und Point Dame), am 24. und 25. August im Beverley-Hills-Ölfeld und ein letzter Vorversuch am Abend des 25. August in Ozean Park (an der Kreuzung der Bicknell- und South Ozean Avenue). Nun wandte ich mich meiner eigentlichen Aufgabe zu.

Prüfung der Erdölhypothese.

Nach dieser Hypothese müßte ein elektrischer Oszillator, der aus einem Gebiet vollkommen

1) H. Löwy, „Über das Grundproblem der angewandten Geophysik und den elektrischen Nachweis von Erdöl“ (Die Naturwissenschaften **15**, 921, 1927). Obwohl ich im Text nur diese Arbeit zitiere, vgl. doch auch die früheren Mitteilungen in Physik. Zeitschr. 11, 697, 1910; **12**, 1001, 1911; **13**, 397, 1912; **20**, 416, 1919; **20**, 433, 1919; **26**, 644, 1925; **26**, 646, 1925; 31, 763, 1930.

2) In der Nomenklatur (und auch sonst) schließe ich mich an E. Blumer, „Die Erdöllagerstätten“ (Stuttgart 1922 bei Enke) an.

3) United States Geological Survey, Water-Supply-Paper 490 A und B, 1920 bzw. 1921.

trockenen Gesteins an den Ort eines grundwasserfreien Erdöllagers gebracht wird, eine Dämpfungsverminderung erfahren. Denn die zeitliche Dämpfung eines in einem rein dielektrischen Medium befindlichen Oszillators ist, nach einem Satz von Max Abraham[1]), umgekehrt proportional der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante. Mißt man an verschiedenen Orten die Eigenwellenlänge λ und die zeitliche Dämpfung δ eines (und desselben) Oszillators, dann muß (gemäß Fig. 2 auf S. 926 meiner eingangs zitierten Abhandlung) die untere Begrenzungslinie der Ölpunkte unterhalb der unteren Begrenzungslinie der Punkte liegen, die in nicht ölhaltigem Gebiet gemessen wurden.

Zur Prüfung dieser, aus der Erdölhypothese folgenden, Behauptung habe ich in der Zeit vom 26. August bis 20. September 1928 an 109 verschiedenen Orten Süd-Californiens die Eigenwellenlänge λ und den Widerstand R einer Bodenantenne gemessen. Das Versuchsfeld erstreckte sich von der Mojave-Wüste bis an die Mexikanische Grenze und vom Pazifischen Ozean bis an die Grenze Arizonas.

Einen Überblick über den Verlauf der Expedition gibt das folgende Kalendarium:

26. August: Fahrt von Los Angeles nach Indio,
27.—30. August: Messungen in der Wüste nördlich Salton Sea,
30. August: Fahrt von Indio nach Los Angeles,
31. Aug. bis 9. Sept.: Ölfeldversuche,
10. u. 11. Sept.: Fahrt von Los Angeles über San Diego nach El Centro,
12.—16. Sept.: Messungen in der Colorado- und Yuma-Wüste,
17. u. 18. Sept.: Fahrt von El Centro über Banning nach Los Angeles,
20. Sept.: Letzte Messungen im Inglewood-Ölfeld und in der Mojave-Wüste.

Bei den Versuchen hat Ingenieur R. Fisher als Vertreter der Standard Oil Development Co. mitgewirkt. Als Dritter nahm der Chauffeur Fred Schultz an der Expedition teil. Wir benutzten zwei Wagen: ein Chrysler-Personenauto, auf dem die Antennenhaspel befestigt war; und ein kleines Chevrolet-Lastauto, das zum Transport der Instrumente und des Reisegepäcks diente und das außerdem als elektrisches Gegengewicht der 200 m langen Antenne zu fungieren hatte.

1) M. Abraham, „Die elektrischen Schwingungen um einen stabförmigen Leiter, behandelt nach der Maxwellschen Theorie", Ann. d. Physik **66**, 435, 1898.

Die elektrischen Schwingungen wurden durch einen Zwischenkreis-Röhrengenerator erregt. Die Eigenwellenlänge wurde mit dem Präzisionsinstrument von Telefunken (K 114/D IV) gemessen. Zur Bestimmung des Antennenwiderstands habe ich die Substitutionsmethode von H. Pauli[1]) benützt. In Fig. 1 und 2 sind als

Fig. 1. Olinda-Ölfeld (Protokoll Nr. 76).

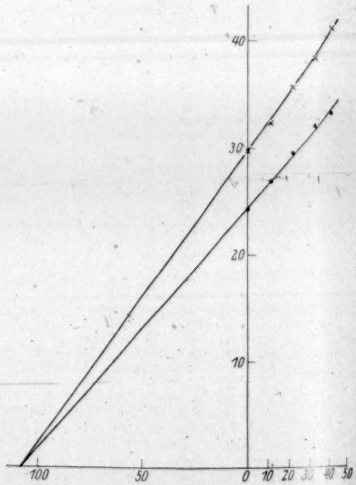


Fig. 2. Mohave-Wüste (Protokoll Nr. 109).

1) Zeitschr. f. Phys. **5**, 376, 1921.

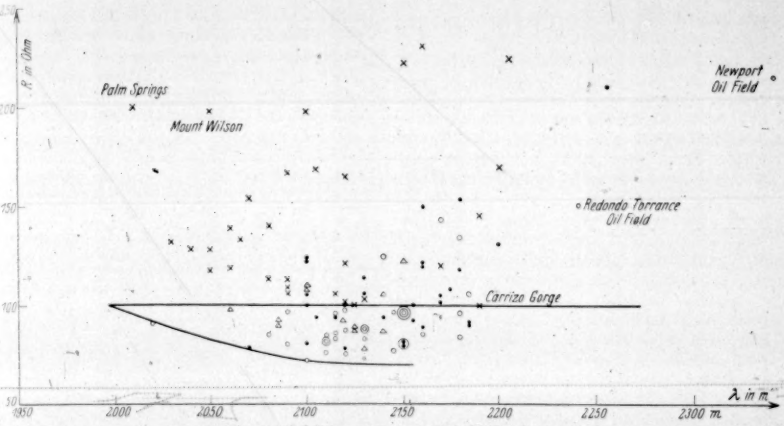


Fig. 3. R-λ-Diagramm von Süd-Californien.

Beispiel zwei der 109 von der Standard Oil Develop. Co. hergestellten Photokopien meiner Protokolle reproduziert. Im Diagramm sind die Quotienten aus Zwischenkreis- und Antennenstrom als Ordinaten, die zugehörigen Zusatzwiderstände als Abszissen aufgetragen. War die Messung korrekt, dann müssen — nach Pauli — die Punkte auf einer Geraden liegen, deren Schnittpunkt mit der Abszissenachse den gesuchten Widerstand markiert. Eine weitere Meßkontrolle erzielt man durch Wiederholung der Messung bei veränderter Kopplung: Man erhält auf diese Art eine zweite Gerade, welche die erste in ihrem Schnittpunkt mit der Abszisse treffen muß (Fig. 2).

Die Meßergebnisse sind in der „Tabelle der elektrischen Ortskoordinaten" (Nr. 1 bis 109) zusammengestellt. Außer der Eigenwellenlänge λ und dem Widerstand R ist noch für jeden Ort seine ölgeologische Klassifikation angegeben auf Grund der vom California State Mining Bureau herausgegebenen Karte[1]). Hiernach wurde unterschieden zwischen Orten, wo das Vorkommen von Erdöl

sicher („proven") ○
möglich („possible") ●
unwahrscheinlich („improbable") △
unmöglich („impossible") ×

ist.

Das Gesamtergebnis ist — unter Benutzung der beigefügten Zeichen — in dem R-λ-Diagramm (Fig. 3) dargestellt. Wie man sieht, liegt die untere Begrenzungslinie der Ölpunkte ○ tatsächlich unterhalb der unteren Begrenzungslinie der „unmöglichen" × Punkte.

Man erhält eine vorläufige Abschätzung der auf Grund der Erdölhypothese zu erwartenden Dämpfungsverminderung, indem man den ersten Teil der Expedition (Nr. 2 bis inkl. 20) dem zweiten Teil (Nr. 21 bis inkl. 79) gegenüberstellt. Im ersten Teil habe ich, von Indio als Stützpunkt aus, die Wüste nordwestlich des Salton Sea erforscht, ein Gebiet, wo nach der erwähnten Karte des California State Mining Bureau das Vorhandensein von Erdöl unmöglich ist. Mit diesem Gebiet vergleiche ich die Ölgebiete, die ich — von Los Angeles aus — im zweiten Teil der Expedition untersucht habe. Von den Messungen 21 bis inkl. 79 scheide ich nur die Messung 73 aus, die an einem sicher ölfreien Ort, nämlich auf der Spitze des Mount Wilson gemacht wurde. Bildet man die Mittelwerte des Widerstands für die eine und andere Region, so erhält man:

$$\bar{R} = 157 \text{ Ohm für die Wüste,}$$
$$\bar{R} = 101 \text{ Ohm für das Ölgebiet.}$$

Scheidet man die bloß möglicherweise ölhaltigen Orte aus, so erhält man

$$\bar{R} = 93 \text{ Ohm für die Ölfelder,}$$

also eine noch stärkere Dämpfungsverminderung. Dieses Ergebnis gewinnt noch an Gewicht durch den Umstand, daß die Ölfelder in der semiariden Zone liegen, während das zum Vergleich heran-

1) Lawrence van der Leck, „Map of California, showing generalized classification of land with regard to oil possibilities" (July 1921).

gezogene Gebiet „one of the hottest desert regions of the world" ist[1]).

Gelegentlich wurden aber gerade in Ölfeldern sehr große Dämpfungen festgestellt. Der erste derartige Fall ist mir am 1. September im Rosecrans Ölfeld (Nr. 26) begegnet. Ähnlich wie bei dem Vorversuch vom 22. August am Fuß der Palos Verdes Hills, war es hier unmöglich, die Antenne zu erregen. In dem benachbarten Dominguez-Ölfeld (Nr. 27) messe ich den großen Widerstand von 125 Ohm. Als ich einige Tage später, am 10. September, auf der Fahrt nach San Diego, diese Gegend zum drittenmal passiere, stoße ich wieder, diesmal im Redondo-Torrance-Ölfeld (Nr. 80) auf einen noch grösseren Widerstand von 150 Ohm. Nun war mir klar, daß diese Messungen einen geologischen Charakterzug der Gegend enthüllen. In der Tat zeigt ein Blick auf die hydrologische Karte von W. C. Mendenhall[2]), daß diese drei Ölfelder, und der Versuchsort nordöstlich der Palos Verdes Hills am Rand eines, in dieser Zeit unsichtbaren Sumpfes, des Nigger Slough, liegen. Die Mendenhallsche Karte erklärt auch die großen Dämpfungen, die in den weiter südlich gelegenen Sumpfgebieten von Huntington (Nr. 83) und Newport (Nr. 84) gemessen wurden.

Man wird also auch in ariden (und semiariden) Gebieten damit rechnen müssen, daß Grundwasserschichten den elektrischen Nachweis des Öllagers erschweren oder ganz verhindern. Die Regel ist das aber nicht. Unter den 16 untersuchten Ölfeldern, die alle in der semiariden Zone liegen, sind nur 5 vorhanden (Rosecrans, Dominguez, Redondo-Torrance, Huntington und Newport), wo ich keine Dämpfungsverminderung konstatiert habe.

Unter den Ölfeldern der Puente Hills Region sind Brea (Nr. 75) und Olinda (Nr. 76) durch Minimalwerte der Dämpfung ausgezeichnet. Der elektrische Oszillator liegt hier unmittelbar auf der Ölformation, nämlich auf der zutage ausstreichenden, pliozänen Fernandogruppe, die überdies an dieser Stelle in ihren oberen Schichten sehr wenig Wasser führt. Hier haben wir uns also an einer für die Prüfung der Ölhypothese denkbar günstigen Stelle befunden. In seiner Studie über dieses Gebiet sagt W. A. English[3]): „The well logs show that oil sands are present in different wells from the surface down to 2500 feet". Und: „Very little water is present, especially on the higher parts of the fold" (l. c. p. 79 und 80). Der — von English hervorgehobenen — geologischen Gleichartigkeit der beiden Felder entspricht die Gleichheit der Meßergebnisse:

$R = 76$ Ohm und $\lambda = 2110$ m im Brea-Ölfeld

und

$R = 75$ Ohm und $\lambda = 2120$ m im Olinda-Ölfeld

bei einer Distanz von etwa 3 Meilen.

Auch im Whittier-Ölfeld (Nr. 56) streicht die Ölformation zutage aus: „Because of the steep dip the productive sands crop out within the field only a short distance from points where they are productive". Aber, wie English (l. c. p. 78) hinzufügt: „There is considerable water trouble in this field" und diese ungünstigen Grundwasserverhältnisse bedingen wahrscheinlich den größeren Widerstand $R = 88$. Nur nebenbei erwähne ich, daß ich in Whittier außerhalb des Ölfelds, auf den Rideau Hights (Nr. 55), einen günstigeren Wert $R = 78$ Ohm gefunden habe. Das ist ein Ort, den English zu den „possible productive areas outside of proved territory" rechnet (l. c. p. 88).

Die drei Messungen in Santa Fe Springs wurden am Rande des Ölfelds gemacht, zwei (Nr. 52 und 53) diesseits und eine (Nr. 51) jenseits der Grenze. Auf den Versuch, eine Messung im Innern des Ölfelds zu machen, habe ich aber vorweg verzichtet. Jeder, der Santa Fe Springs kennt oder eine gute Photographie gesehen hat, wird das verstehen. Die ungeheure Anhäufung von Metall in diesem Raum macht jede Interpretation der Messung unmöglich, und es würde eher möglich gewesen sein, das Ölfeld elektrisch zu entdecken, als es jetzt inmitten des dicht emporgeschossenen Waldes von Bohrtürmen auf diese Art näher zu studieren[1]). Das gleiche gilt von Richfield (Nr. 77) und überhaupt allen hochentwickelten Ölfeldern.

Der reine, von Grundwasser und anderen Störungen ungetrübte Öleffekt wird daher nicht durch den zuvor berechneten Mittelwert, sondern die in Brea, Olinda und anderen Orten gemessenen Minimalwerte des Widerstands, gekennzeichnet. Die diesen Orten entsprechenden Punkte im R-λ-Diagramm liegen der Ölhyperbel[2]) am nächsten. Die übrigen Punkte liegen teils in der „Ölfläche" zwischen dieser Hyperbel und der horizontalen Tangente an die Grund-

1) John S. Brown, „The Salton Sea' Region" (U. S. G. S. Water-Supply Paper 497, p. 13, Washington 1923).

2) W. C. Mendenhall, „Development of underground waters in the western coastal plain of Southern California" (U. S. G. S. Water-Supply Paper 139, Washington 1905).

3) W. A. English, „Geology and oil resources of the Puente Hills Region" (U. S. G. S. Bulletin 768, Washington 1926).

1) Man vergleiche die Photographie von Santa Fe Springs (Plate XI im U. S. G. S. Bulletin 768) mit dem Panorama von Olinda (Plate XV im U. S. G. S. Bulletin 309).

2) Vgl. Fig. 2 meiner eingangs zitierten und Fig. 3 dieser Abhandlung.

wasser- und Erzkurven, oder aber in der darüber befindlichen „Grundwasser-Erzfläche", falls überhaupt kein Öl vorhanden oder falls es elektrisch völlig abgeschirmt ist.

Sehr auffallend an Fig. 3 ist die geringe Punktdichte in der Nähe des Schnittpunkts der Ölhyperbel und Tangente. Das bedeutet, daß auch in ariden Gebieten vollkommene Trockenheit äußerst selten ist. In solchen vollkommen trockenen Gebieten müßten ja alle Meßpunkte entweder auf der Ölhyperbel liegen, oder sich auf ihrem linken Endpunkt häufen, der das vollkommen trockene und ölfreie Gestein markiert und nach Fig. 3 bei $R = 100$, $\lambda = 2000$ liegen dürfte. Nicht minder deutlich lassen aber die Messungen erkennen, daß der Faradaysche Schirm, der in den feuchten Gegenden den Blick ins Erdinnere versperrt, hier im ariden (und semiariden) Gebiet verschwunden ist. Bei meinem Streifzug durch Süd-Californien habe ich nur zwei Orte (Palos Verdes Hills und Rosecrans-Ölfeld) gefunden, wo der Boden vollkommen undurchsichtig war.

Im dritten und letzten Teil der Expedition (Nr. 80 bis 109) habe ich auf der Fahrt von Los Angeles nach San Diego noch einige (bereits besprochene) Ölfeldmessungen gemacht und habe dann, von El Centro aus, die südlich, südwestlich und östlich des Salton Sea gelegenen Teile der

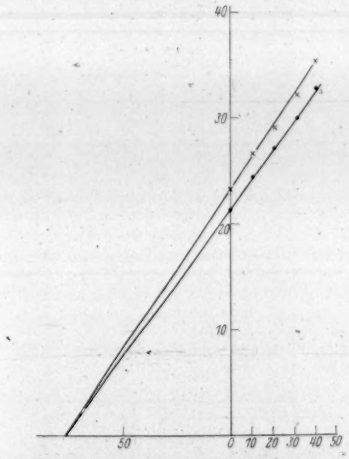


Fig. 4. Kane Spring (Protokoll Nr. 103).

Wüste aufgesucht, die in der Karte des California State Mining Bureau teils zur „improbable" teils zur „impossible area" gerechnet werden. Die Versuchsorte liegen, wie die geologische Karte in dem zitierten Buch von John S. Brown zeigt, teils auf quartärem, teils auf vortertiärem Grund und ergaben Widerstandswerte, die zwischen $R = 87$ und $R = 169$ lagen. Erst auf der Rückfahrt längs der Südwestküste des Salton Sea stoße ich beim Passieren von tertiärem Gebiet (Nr. 102, 103, 104) bei Kane Spring auf eine Dämpfungsverminderung: $R = 78$ Ohm[1]). Das ist deshalb höchst auffallend, weil doch gerade an dieser Stelle Grundwasser vorhanden ist, das aus einem bloß 8 Fuß tiefen Brunnen entnommen wird. Ich glaube, daß hier ein ganz besonderer Zufall den Nachweis der Dämpfungsverminderung ermöglicht hat. Während nämlich der Brunnen selbst auf Sumpfboden steht („well in marshy area 8 ft deep") und während der Abfluß des Wassers nach Osten eine, wenn auch spärliche Vegetation des Wüstenbodens zur Folge hat, ist auf der westlich am Brunnen vorbeiführenden Straße nichts von alledem zu bemerken: „From the spring a small flow of water seeps away eastward and maintains a little plot of salt grass, cane, and arrow weed, but this is not visible from the road" (John S. Brown, l. c. p. 205 und die Figur auf p. 31). Hier, auf der Straße und in deren nächster Umgebung ist der Boden völlig trocken. Sucht man Kane Spring im R-λ-Diagramm (Fig. 3) auf, so bemerkt man, daß unter allen Punkten der „improbable area" dieser der Ölhyperbel am nächsten liegt. Über die bisherigen Versuche, im Salton Sea-Gebiet Öl zu finden, berichtet John S. Brown (l. c. p. 63): „Numerous borings for petroleum have been made in the region, especially south west of Salton Sea, where the Tertiary beds with their numerous large fossil shells crop out. Traces of oil and rumored gas explosions are apparently the only results thus for obtained. The Miocene or Pliocene rocks that occur beneath the Salton Basin and crop out on Carrizo Creek are not generally regarded by geologists as favorable for oil, but no positive evidence to this effect is

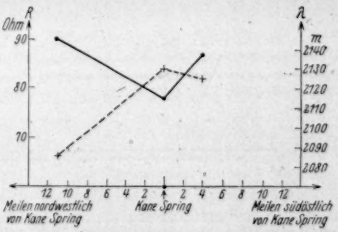


Fig. 5. Ölfigur von Kane Spring.
Bezeichnung: $\begin{cases} + \lambda \\ \cdot R. \end{cases}$

1) Vgl. die Photokopie Fig. 4.

offered". Ich meine, daß man durch eine genauere Untersuchung der Umgebung von Kane Spring klarstellen sollte, ob die in den Messungen Nr. 102, 103, 104 angedeutete „Ölfigur" (Fig. 5) mehr als ein bloßer Zufall ist. Eine derartige, aus einer Synklinale der Dämpfung und einer Antiklinale der Eigenwellenlänge zusammengesetzte Figur stellt nach meiner Theorie den reinen, von Grundwasser ungetrübten Effekt einer Ölantiklinale dar. Vielleicht gelingt es bei genauerer Untersuchung eine wirkliche Ölfigur zu finden (deren Punkte in der Ölhyperbel liegen).

Ich konnte mich leider nicht länger an diesem Ort aufhalten, sondern mußte meine Heimreise fortsetzen. Nach einem kurzen Halt in Indio beim Whittier-Wasserbrunnen Nr. 1 habe ich bei einbrechender Nacht, beim Licht einer elektrischen Taschenlampe, noch eine Messung in der Wüste zwischen Indio und Palm Springs gemacht (Nr. 106), um die vor wenigen Wochen unweit dieser Stelle gemachte Messung (Nr. 12) zu kontrollieren. Es folgen in den nächsten Tagen noch zwei Messungen in den Ölfeldern von Montebello und Inglewood und eine Schlußmessung

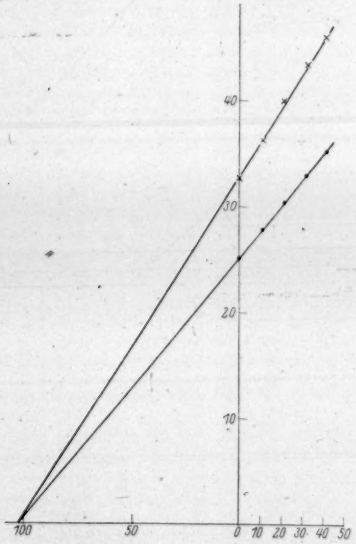


Fig. 6. Wasserbrunnen Nr. 1 der Whittier Co. (Indio) (Protokoll Nr. 105).

in der Mojave-Wüste. Hierbei habe ich — beim Übergang von der Wüste zum Ölfeld und vom Ölfeld zur Wüste — ein letztesmal das von der Erdölhypothese geforderte Auf und Ab der Dämpfung beobachtet.

Die Messung (Nr. 105) beim Wasserbrunnen Nr. 1 der Whittier Co (Indio) habe ich gemacht, um eine Unstimmigkeit der früher an diesem Ort gemachten Messungen aufzuklären. Bei jenen Messungen vom 30. August hatten — sowohl beim Brunnen Nr. 1 wie Nr. 3 — kleine Ortsveränderungen (von wenigen 100 m) starke Dämpfungsänderungen zur Folge gehabt. Die Messung (Nr. 105) am 17. September an einer dritten,

Fig. 7. Wasserbrunnen Nr. 3 der Whittier Co. (Indio).

von den beiden früheren (Nr. 19 und 20) verschiedenen Stelle in der Nähe des Wasserbrunnens Nr. 1 ergab nun wieder einen, von den beiden früheren verschiedenen Wert[1]). In Fig. 7 und 8 habe ich auf Grund der Protokolle Nr. 17 bis 20 und 105 die Situation skizziert. Im Gegensatz zu den Widerständen R zeigen aber die Eigenwellenlängen λ eine auffallende Übereinstimmung, wie man aus der kleinen Tabelle ersieht,

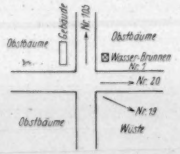


Fig. 8. Wasserbrunnen Nr. 1 der Whittier Co. (Indio).

in der ich durch Pfeile die Lage relativ zum Brunnen angedeutet habe. Ich schließe hieraus, gemäß Gl. (2) meiner eingangs zitierten Abhandlung, daß die Tiefe des Grundwasserspiegels konstant ist, daß aber der Salzgehalt des Wassers variiert, und zwar mit zunehmender Entfernung vom Brunnen zunimmt. Es wäre möglich, daß

Protokoll Nr.	Wasserbrunnen	R	λ	Lage der Antenne
17	Whittier Nr. 3	170	2200	Steppe
18	„	146	2190	Brunnen
19	Whittier Nr. 1	165	2120	Steppe
20	„	121	2120	„
105	„	103	2130	Brunnen

1) Vgl. die Photokopie Fig. 6.

hier derselbe Umstand wirksam ist, den W. C. Mendenhall (l. c. p. 21) herangezogen hat, um den größeren Salzgehalt des Grundwassers in der Western Coastal Plain von Süd-Californien zu erklären: nämlich die langsamere Bewegung des Grundwassers und die hierdurch bedingte größere Menge des beim Hindurchströmen aufgelösten Gesteinsmaterials. Trifft diese Erklärung auch in unserem Fall zu, dann wäre also die Zunahme der Dämpfung durch die geringere Geschwindigkeit in den entfernteren, vom Brunnen weniger beeinflußten Teilen des Grundwassersystems bedingt. Vielleicht sind wir hier — durch die elektrische Messung — auf eine für isolierte Brunnen typische Erscheinung gestoßen.

Eine weitere Bestätigung meiner Theorie erblicke ich in der Tatsache, daß die „impossible area" im R-λ-Diagramm (Fig. 3) auf der rechten Seite von Meßpunkten begrenzt wird (Nr. 9, 17, 18, 3, 105, 91, 90, 2 und 89), die durchwegs an Orten mit süßem (trinkbarem) Grundwasser gewonnen wurden. Von den Indian Wells (Nr. 2, 3, 9) berichtet John S. Brown (l. c. p. 199): „The water obtained is of good quality for almost any use." Nr. 17, 18, 105 sind die Wasserbrunnen der Whittier Co. in Indio, die ebenfalls gutes Trinkwasser liefern. Die Punkte 89, 90, 91 endlich gehören der Granitregion an der Mexikanischen Grenze (westlich und östlich von Jacumba) an: „The water is apparently of good quality as is to be expected in areas of granitic rocks." (J. S. Brown, l. c. p. 213.)

Von der Süßwasserkurve deutlich geschieden liegt im linken Teil des R-λ-Diagramms (Fig. 3) die Zone des salzhaltigen Grundwassers. Hier häufen sich die übrigen Punkte der „impossible area", die alle, mit Ausnahme von Nr. 73 (Mount Wilson), dem abflußlosen Wüstengebiet der Salton Sea-Region und der Yuma-Sandwüste angehören.

Ebenfalls im Einklang mit der Theorie steht die Tatsache, daß die in das Grundwasser-Erz-Gebiet fallenden Ölpunkte rechts von der Zone des (gewöhnlichen) salzhaltigen Grundwassers liegen. Da nämlich am Ort jener Ölpunkte das Grundwasser nicht von gewöhnlichem trockenen, sondern von ölführendem Gestein bedeckt ist, so entspringen die zugehörigen (süßen wie salzigen) Grundwasserkurven nicht im Nullpunkt ($R = 100$, $\lambda = 2000$), sondern in irgendeinem rechts gelegenen Punkt der Ölhyperbel.

Nach diesem hydrologischen Exkurs will ich, zum Thema zurückkehrend, die Bilanz der Erdölhypothese ziehen. In der folgenden Tabelle habe ich angegeben, wieviel Messungen in den verschiedenen ölgeologischen Bezirken gemacht wurden und wie sich die Meßpunkte im R-λ-Diagramm auf die Ölfläche und die Grundwasser-Erzfläche verteilen.

Das Vorhandensein von Öl an diesem Ort ist:	R-λ-Diagramm: Zahl der in die Ölfläche ($R < 100$) fallenden Punkte	R-λ-Diagramm: Zahl der in die Wasser-Erzfläche ($R > 100$) fallenden Punkte	Gesamtzahl der Meßpunkte
sicher ○	27	7	34
möglich ●	15	17	32
unwahrscheinlich △	8	4	12

Von der Betrachtung sind die 31 Punkte der „impossible area" (wo sicher kein Erdöl vorhanden ist) ausgeschieden. Die vollkommene Übereinstimmung, die bei diesen zwischen Theorie und Beobachtung herrscht, beweist nichts, da doch — in Fig. 3 — die untere Begrenzungslinie dieser Punkte zur Definierung der Ölfläche benutzt wurde. Daß gerade $R = 100$ Ohm die Grenze bildet ist ein durch die Apparatkonstanten bedingter Zufall. Wie man der Tabelle entnimmt, liegen von den insgesamt 34, in Ölfeldern gewonnenen Meßpunkten 27 in der Ölfläche (des R-λ-Diagramms), wozu hier auch die Ölhyperbel gerechnet ist. Von den 7 in die Grundwasser-Erzfläche fallenden Ölfeldmessungen sind 4 (nämlich Nr. 26, 27, 80, 84) nachweislich in einem Sumpfgebiet gemacht. Es bleiben 3 Punkte (Nr. 21, 38, 67), die der Aufklärung bedürfen. Es wäre möglich, daß in Inglewood, in der Nähe des Verwaltungsgebäudes (Nr. 21) oder in Salt Lake oder Montebello an der Versuchsstelle mir unbekannte Störungen vorhanden waren, die vielleicht eine spätere Untersuchung ans Licht bringen wird. Im „möglichen" Bezirk verteilen sich die Meßpunkte ziemlich gleichmäßig über beide Teile der R-λ-Fläche, während sie im „unwahrscheinlichen" Bezirk — im Gegensatz zur geologischen Aussage — die Ölfläche bevorzugen. Die Tabelle spiegelt deutlich den abnehmenden Sicherheitsgrad der geologischen Klassifikation wieder. Speziell der als „unwahrscheinlich" bezeichnete Bezirk gehört ja zu den geologisch am wenigsten bekannten Teilen der Colorado-Wüste und ich möchte vermuten, daß

Tabelle.

Die elektrischen Ortskoordinaten. (Süd-Californien.)

Nr.	Ort	Klassifikation	R in Ohm	λ in m
1	Montebello, am Nordrand des Ölfelds	●	90	2185
2	Wüste zwischen Indio (5½) u. Palm Springs (18½ Meilen)	×	106	2115
3	Indian Wells zwischen Indio (5,8) und Palm Springs	×	120	2170
4	Frey Well zwischen Indio (12,4) und Palm Springs	×	140	2080
5	Wüste am Fuß der San Jacinto Mountains	×	119	2060
6	Wüste zwischen Indio (18) und Palm Springs (6½ Meilen)	×	154	2070
7	Palm Springs nahe „P. S. Builders Supply"	×	ca. 200	2010
8	Zwischen Indio (5½) und Palm Springs (18½)	×	232	2160
9	Am gleichen Ort wie Nr. 8, Antenne in anderer Richtung	×	225	2205
10	Zwischen Indio (8) und Palm Springs (16)	×	128	2050
11	Zwischen Indio (9½) und Palm Springs (15)	×	106	2090
12	Zwischen Indio (11½) und Palm Springs (13)	×	132	2030
13	Zwischen Indio (14) und Palm Springs (11)	×	167	2090
14	Zwischen Indio (21½) und Palm Springs (3)	×	223	2150
15	Zwischen Indio (18) und Palm Springs (6½)	×	133	2065
16	Zwischen Indio (17) und Palm Springs (8)	×	198	2100
17	Indio, Wasserbrunnen Nr. 3 der Whittier Co.	×	170	2200
18	Indio, wie oben, Antenne in anderer Lage	×	146	2190
19	Indio, Wasserbrunnen Nr. 1 der Whittier Co.	×	165	2120
20	Indio, wie oben, Antenne in anderer Lage	×	121	2120
21	Inglewood Ölfeld, beim Verwaltungsgebäude	○	144	2170
22	Inglewood Ölfeld, wie oben, anderer Ort	○	85	2080
23	Inglewood Ölfeld, wie oben, anderer Ort	○	84	2110
24	Inglewood Ölfeld, beim Brunnen „Cienega 47"	○	88	2130
25	Inglewood Ölfeld, bei „Cienega 39"	○	91	2020
26	Rosecrans Ölfeld	○	zu groß	2330
27	Dominguez Ölfeld	○	125	2140
28	Dominguez Ölfeld, andere Stelle	○	99	2150
29	Inglewood, außerhalb des Ölfelds	●	< 100	2160
30	Inglewood, nahe dem Ölfeld, Extension Slanson Ave	●	150	2160
31	Inglewood, aber dem Ölfeld näher	●	118	2180
32	Inglewood, dem Ölfeld noch näher	●	92	2155
33	Inglewood Ölfeld, Brunnen S. O. Co. L. A. Investment 1—5	○	97	2150
34	Inglewood, auf selbem Weg zurück	●	89	2160
35	Inglewood, auf selbem Weg zurück	●	100	2155
36	Inglewood, auf selbem Weg zurück	●	154	2180
37	Inglewood, unweit Nr. 29	●	80	2150
38	Salt Lake Ölfeld (W. 6th Street bei S. Ridgeley Drive)	○	134	2180
39	Salt Lake Ölfeld (Fairfax Ave bei Drexel Ave)	○	85	2160
40	Los Angeles zwischen Salt Lake u. Beverley Hills Ölfeld	●	212	2255
41	Los Angeles nahe Beverley Hills Ölfeld	●	80	2100
42	Los Angeles, wie oben, aber andere Stelle	●	131	2200
43	Los Angeles, wie oben	●	105	2100
44	Los Angeles, am Rande des B. H. Ölfelds	●	102	2170
45	Montebello Ölfeld „Baldwin Lease Nr. 25"	○	87	2120
46	Montebello Ölfeld „Baldwin Lease Nr. 62"	○	86	2115
47	Montebello Ölfeld „Baldwin Lease Nr. 9"	○	< 83	2180
48	Montebello Ölfeld, nahe dem Gipfel	○	77	2145
49	Montebello, am Nordrand des Ölfelds	●	108	2175
50	Montebello, auf dem Hügel westlich des Ölfelds	●	122	2100
51	Santa Fe Springs, am Südwestrand des Ölfelds	●	120	2160
52	Santa Fe Springs Ölfeld, „Thompson Nr. 3"	○	96	2115
53	Santa Fe Springs Ölfeld „Santa Gertrudes 4"	○	81	2110
54	Zwischen Santa Fe Springs und Whittier	●	92	2185
55	Whittier, Rideau Heights	●	78	2120
56	Whittier Ölfeld „The Texas Co. S. R. Nr. 2"	○	88	2130
57	Zwischen Whittier und Montebello	●	100	2100
58	Montebello Ölfeld „S. O. Co. Howard and Smith Nr. 3"	○	98	2155
59	Montebello, Westrand des Ölfelds (Murced Hill)	●	94	2105
60	Montebello, auf Hügel westlich des Ölfelds	●	95	2115
61	Montebello, auf Hügel des Gulf Club	●	106	2130
62	Montebello, im Tal westlich des Ölfelds	●	100	2120
63	Montebello, ½ Meile westlich von 62	●	114	2130
64	Montebello, westlich 63	●	105	2170

Tabelle (Fortsetzung).

Die elektrischen Ortskoordinaten. (Süd-Californien.)

Nr.	Ort	Klassifikation	R in Ohm	λ in m
65	Montebello Ölfeld (La Merced Ave—Poplar Ave)	○	96	2180
66	Montebello Ölfeld „Baldwin Lease Nr. 4"	○	98	2120
67	Montebello Ölfeld ½ Meile südlich von 66	○	106	2185
68	East San Gabriel, Broadway	●	122	2100
69	West Alhambra, Stockbridge Ave	●	73	2130
70	Salt Lake Ölfeld, in der Nähe von 38	○	72	2100
71	Santa Monica, Küste bei Topainga Canyon	●	94	2140
72	Topainga Canyon	●	78	2070
73	Mount Wilson am Gipfel	×	198	2050
74	West Coyote Ölfeld	○	97	2145
75	Brea Ölfeld am Südostrand	○	76	2110
76	Olinda Ölfeld am Westrand auf der Landstraße	○	75	2120
77	Richfield Ölfeld „Assoc Oil Co. Baya Nr. 3"	○	83	2130
78	El Modeno, östlich des Orts	●	82	2150
79	El Modeno, nordöstlich des Orts	●	99	2060
80	Redondo-Torrance Ölfeld „M. O. Co. Kettler Nr. 19"	○	150	2240
81	Signal Hills Ölfeld „Andrews Nr. 1" (Shell Co.)	○	80	2090
82	Los Alamitos Ölfeld „Mc Grath and Sclover No 6"	○	83	2115
83	Huntington Beach Ölfeld „S. O. Co. Hunt-H Nr. 19"	○	97	2090
84	Newport Ölfeld	○	217	2340
85	Laguna Beach	△	123	2150
86	San Onofre	△	88	2125
87	Wüste zwischen San Diego und El Centro (30)	×	118	2050
88	Wüste zwischen Niland (3) und Glamis (30)	△	87	2140
89	7 Meilen westl. Jacumba (nahe der Carrizo Gorge)	×	100	2190
90	Wüste zwischen Carrizo Gorge und Coyote Wells (12,6)	×	101	2120
91	Wüste zwischen Mtn. Springs (1) und El Centro (Devils Canyon)	×	100	2125
92	Wüste zwischen Coyote Wells (8½) u. El Centro (16)	△	98	2060
93	Chocolate Mountains bei Beal Well	△	93	2115
94	Chocolate Mountains 1,3 Meilen westlich 93	△	106	2140
95	Chocolate Mtn., zwischen Beal Well (3) u. Niland (10½)	△	108	2100
96	Chocolate Mtn., zwischen Beal Well (7) u. Niland (6½)	△	110	2100
97	Sandwüste, 19 Meilen westlich von Yuma	×	128	2040
98	Sandwüste, 16,5 Meilen westlich von Yuma	×	113	2090
99	Sandwüste, 20 Meilen westlich von Yuma	×	169	2105
100	Westgrenze der Dünen, 20,5 Meilen westl. Yuma	×	113	2080
101	Wüste zwischen El Centro (31) und Yuma (28)	△	93	2085
102	Wüste zwischen Kane Springs (4) u. Westmoreland (11)	△	87	2125
103	Wüste bei Kane Springs	△	78	2130
104	Wüste zwischen Kane Springs (11) u. Coachella (35)	△	90	2085
105	Indio Wasserbrunnen Nr. 1 der Whittier Co.	×	103	2130
106	Wüste zwischen Indio (12) und Palm Springs (13)	×	139	2060
107	Montebello Ölfeld „S. O. Co. Benedictine Fathers Nr. 1"	○	83	2110
108	Inglewood Ölfeld „S. O. Co. L. A. Investment 1—4"	○	82	2150
109	Mojave-Wüste zwischen Palmdale und Lancaster	×	109	2090

hier, an mancher Stelle, die geologische Klassifikation eine zu pessimistische war. Dort, wo die Klassifikation den höchsten Grad von Sicherheit besitzt, im Ölfeld, ist auch die Übereinstimmung von Theorie und Experiment eine recht gute. Da man aber auch innerhalb des „sicheren" Bezirks die Meßergebnisse nicht bloß zählen, sondern auch wägen muß, und da es andererseits unmöglich ist, die gerade in hochentwickelten Ölfeldern vorhandenen, den Öleffekt cachierenden, rein äußerlichen Störungen in Rechnung zu setzen, so erblicke ich nicht in dieser kleinen Statistik, sondern in den Minimalwerten von Brea und Olinda das Hauptargument für die Erdölhypothese.

Zum Schluß erfülle ich die angenehme Pflicht, Mr. Frank A. Howard (der Standard Oil Development Co.) für seine Einladung und die verständnisvolle Förderung dieser Untersuchung herzlich zu danken.

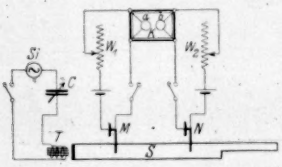
(Eingegangen 6. Februar 1931.)

Messung der Schallgeschwindigkeit von Stoffen im festen und geschmolzenen Zustand.

(II. Mitteilung.)

Von O. Stierstadt.

In einer I. Mitteilung[1]) wurde eine neue Methode beschrieben, welche gestattet, Schallgeschwindigkeiten in festen und flüssigen Körpern auch bei hohen Temperaturen zu messen. Die Methode beruht auf dem Richtungshören. Die Figur zeigt das Schema der Meßanordnung.



Durch eine besondere Formgebung der Untersuchungsobjekte S werden die durch Wandreflexionen verursachten Störungen ausgeschaltet, indem die reflektierten Schallwellen sich gegenseitig durch Interferenz auslöschen. Auf diese Weise wird die Genauigkeit der Methode besonders groß; die mittleren Fehler der Schallgeschwindigkeitsmessungen betragen nur einige Promille. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die I. Mitteilung verwiesen werden[1]).

In der Tabelle sind die wesentlichsten experimentellen Ergebnisse der I. Mitteilung kurz zusammengestellt: die Spalten 2 und 3 zeigen die Schallgeschwindigkeiten u für einige Stoffe im festen und flüssigen Aggregatzustand; Spalte 4 zeigt das Verhältnis beider: $u_{\text{fest}}/u_{\text{flüss.}}$. Dieser Quotient, der fast immer in der Nähe des Wertes 2 liegt, zeigt eine bemerkenswerte Analogie zum Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten $\sigma_{\text{fest}}/\sigma_{\text{flüss.}}$, das in Spalte 6 angegeben ist. Auch das Wismut zeigt in beiden Fällen ganz den gleichen Gang seiner Anomalien. Auf Grund des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes kann man ein entsprechendes Verhalten der Metalle auch für die Wärmeleitfähigkeit erwarten und in einzelnen Fällen ist dieser Nachweis bereits gelungen.

Das von uns festgestellte Verhalten der Schallgeschwindigkeiten, d. h. die Tatsache, daß die Schallgeschwindigkeit bei einer Reihe von Metallen im festen Zustand rund doppelt so groß ist wie im flüssigen Zustand, läßt sich bisher aus kinetischen Vorstellungen heraus noch nicht voll verstehen. Man könnte vielleicht annehmen, daß im festen Metall für die Aufnahme von Energie aus stoßenden Atomen nur die drei Freiheitsgrade der kinetischen Schwingungsenergie in Frage kommen, nicht die der potentiellen Energie. Im flüssigen Metall kommen dagegen noch die drei Freiheitsgrade der Translationsenergie zwischen den Atomen hinzu. Nimmt man eine Gleichverteilung der Energie auf die verschiedenen Parameter an — was bei den relativ hohen Temperaturen der Schmelzpunkte der Metalle wohl zulässig ist —; so könnte also im flüssigen Metall der Energieverlust der stoßenden Atome doppelt so groß sein wie im festen Metall. Durch diese Verringerung der Energiekopplung zwischen den einzelnen Atomen wird auch die Geschwindigkeit der Impulsübertragung geringer. Auf diesem Wege ließe sich vielleicht der Wert 2 für das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten $u_{\text{fest}}/u_{\text{flüss.}}$ verständlich machen, zum mindesten ein einfaches Zahlenverhältnis m/n zweier kleiner ganzer Zahlen. Mangels einer hinreichend gut fundierten kinetischen Theorie der Flüssigkeiten können solche Überlegungen aber heute noch keinen hohen Grad von Sicherheit beanspruchen.

Erfolgreicher ist vielleicht der Versuch, eine Erklärung des Schallgeschwindigkeitssprunges beim Schmelzpunkt der Metalle auf thermodynamischem Wege zu versuchen, indem man die Schallgeschwindigkeit in Beziehung zum

Tabelle.

Metall	Schallgeschwindigkeiten in m/sec		Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten	Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten	Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten
	u_{fest}	$u_{\text{flüss.}}$	$u_{\text{fest}} : u_{\text{flüss.}}$ beob.	$u_{\text{fest}} : u_{\text{flüss.}}$ ber.	$\sigma_{\text{fest}} : \sigma_{\text{flüss.}}$
Cd	2665,0	1313,3	2,03	2,17	2,00
Hg	2673,2	1289,7	2,07	—	2,20
Pb	1350,4	699,6	1,93	2,04	2,07
Sn	2643,0	1294,7	2,04	2,23	2,10—2,21
Bi	1809,6	2179,5	0,83	—	0,45
Zn	—	—	—	1,99	2,09

1) M. Reich u. O. Stierstadt, Physik. Zeitschr. **32**, 124, 1931.

Energieinhalt der Metalle setzt, wie z. B. F. v. Hauer[1]) es für die elektrische Leitfähigkeit getan hat. Es verschwindet nämlich der beim Schmelzprozeß auftretende Sprung der Schallgeschwindigkeit, wenn man sie nicht als Funktion der Temperatur sondern als Funktion der inneren Energie aufträgt. Daher soll im folgenden der Versuch gemacht werden, den Elastizitätsmodul E, der ja im wesentlichen die Schallgeschwindigkeit bestimmt, als Funktion des Energieinhaltes U zu betrachten. (Ob es berechtigt ist, eine Beziehung $E = f(U)$ aufzustellen, welche auch über den Schmelzprozeß hin gültig bleibt, sei zunächst dahingestellt.) Es ist dann möglich, den bei einer Reihe von Metallen beobachteten Schallgeschwindigkeitssprung beim Schmelzen, d. h. das Verhältnis $u_{\text{fest}}/u_{\text{flüss.}} = 2$, angenähert aus dem Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls, der spezifischen Wärme und der Schmelzwärme zu berechnen.

Wenn wir uns den Elastizitätsmodul E als Funktion des Energieinhaltes U dargestellt denken und mit T die absolute Temperatur bezeichnen, so können wir den „Energiekoeffizienten" des Elastizitätsmoduls dE/dU folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{dE}{dU} = \frac{dE}{dT} \cdot \frac{dT}{dU}. \tag{1}$$

Ist nun der Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls bei der Temperatur t des Schmelzpunktes:

$$\alpha_t = \frac{1}{E_t} \cdot \frac{dE}{dT} \tag{2}$$

und die spezifische Wärme:

$$c = \frac{dU}{dT}, \tag{3}$$

so wird Gleichung (1) zu:

$$dE = \frac{\alpha_t \cdot E_t}{c} \cdot dU. \tag{4}$$

Durch Integration der Gleichung (4) über den Schmelzprozeß findet man mit Hilfe von (2) und (3):

$$\int_{\text{fest}}^{\text{flüss.}} dE = \int_{\text{fest}}^{\text{flüss.}} \frac{\alpha_t E_t}{c} \cdot dU = \frac{\alpha_t E_t}{c} \cdot \int_{\text{fest}}^{\text{flüss.}} dU, \tag{5}$$

$$E_{\text{fest}} - E_{\text{flüss.}} = \frac{\alpha_t \cdot E_t}{c} \cdot \varrho, \tag{6}$$

worin:

$$\varrho = \int_{\text{fest}}^{\text{flüss.}} dU \tag{7}$$

in erster Annäherung gleich der Schmelzwärme ist.

Aus Gleichung (6) folgt für das Verhältnis der Elastizitätsmoduln im festen und flüssigen Zustand:

$$\frac{E_{\text{fest}}}{E_{\text{flüss.}}} = 1 + \frac{\alpha_t \cdot \varrho}{c}. \tag{8}$$

Für α_t, den Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls bei der Schmelztemperatur, welcher meistens nicht bekannt ist, wurde hier näherungsweise der Temperaturkoeffizient α von E in dem Temperaturintervall 0°—100° C eingesetzt.

Mit Hilfe der Gleichung (8) konnten nun die in der Tabelle (Spalte 5) angegebenen Werte für das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten berechnet und mit dem beobachteten (Spalte 4) verglichen werden. Bei der Berechnung wurde so verfahren, daß zunächst die Gleichung (8) ausgewertet und dann aus dem reziproken Wert die Wurzel gezogen wurde; denn es ist:

$$\frac{u_{\text{fest}}}{u_{\text{flüss.}}} = \sqrt{\frac{E_{\text{fest}}}{d_{\text{fest}}}} \Big/ \sqrt{\frac{E_{\text{flüss.}}}{d_{\text{flüss.}}}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{E_{\text{flüss.}}}{E_{\text{fest}}}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha \varrho}{c}}}, \tag{9}$$

wenn die Dichten d in erster Annäherung als konstant angenommen werden und dadurch herausfallen.

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung ist recht gut. Auch für andere Metalle, für welche der Schallgeschwindigkeitssprung am Schmelzpunkt nicht gemessen wurde, ergibt sich für Gleichung (9) ein Wert nahe bei 2, z. B. für Zink $u_{\text{fest}}/u_{\text{flüss.}} = 1{,}99$. Diese verhältnismäßig gute Übereinstimmung darf aber — wegen der Ungenauigkeit in den Konstanten α, ϱ und c — höchstens so gedeutet werden, daß sie zwar auf einen Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul und den Energieinhalt hinweist, nicht aber so, als ob es eine Beziehung $E = f(U)$ gäbe, welche ohne weiteres über den Schmelzpunkt hinaus gültig bliebe.

Gemäß Gleichung (9) soll der Ausdruck:

$$\frac{\alpha \cdot \varrho}{c} = \text{const.} \tag{10}$$

eine Konstante sein. Zu demselben Ausdruck gelangt O. v. Hauer (s. o.) bei der Darstellung des Sprunges der elektrischen Leitfähigkeit am Schmelzpunkt. Nur bedeutet bei ihm α den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, während α hier den Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls darstellt.

Der Ausdruck läßt sich nun mit Hilfe von

1) F. v. Hauer, Ann. d. Phys. **51**, 189, 1916; Physik. Zeitschr. **18**, 149, 1917.

Gleichung (2) explizit schreiben:

$$\frac{\frac{dE}{dt}\cdot\varrho}{E\cdot c} = \text{const.}, \tag{11}$$

oder, da man den Ansatz (1) ebenso für die kubische Kompressibilität χ wie für E machen kann:

$$\frac{\frac{d\chi}{dt}\cdot\varrho}{\chi\cdot c} = \text{const.} \tag{12}$$

Dieser Ausdruck zeigt nun eine bemerkenswerte Analogie zu der Grüneisenschen Konstanten γ, welche in die Debyesche Theorie der spezifischen Wärme eingeht. Es ist nämlich nach Debye und Grüneisen:

$$-\frac{d\ln\Theta}{d\ln v} = \frac{a' v}{\chi c} = \gamma = \text{const.}, \tag{13}$$

wo: Θ = charakteristische Temperatur,
v = Atom- bzw. Molekularvolumen,
a' = thermischer Volumenausdehnungskoeffizient ist;
χ und c wie oben.

Hier besteht nun der wichtige, von Grüneisen[1]) zuerst empirisch entdeckte, von der Erfahrung gut bestätigte Satz, daß der Ausdruck $\frac{a'\cdot v}{\chi c}$ mit weitgehender Annäherung von der Temperatur unabhängig ist (bei einfach gebauten, einatomigen Körpern liegt er in der Nähe von 2). Dies soll unserer Forderung gemäß auch mit den Ausdrücken (10) bzw. (11) und (12) der Fall sein, welche ganz analog wie (13) aufgebaut sind. In dieser Analogie mag man einen gewissen Hinweis auf die Berechtigung unseres Ansatzes (1) sehen.

Unsere Messung der Schallgeschwindigkeit hat nun noch ein besonderes Interesse für die Berechnung der spezifischen Wärme, in erster Linie der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_v. Da die spezifische Wärme c_v von molekularkinetischen Überlegungen aus leichter zugänglich ist als die spezifische Wärme c_p, während ihre direkte experimentelle Bestimmung, wenigstens bei Substanzen im festen Aggregatzustand, wenn nicht unmöglich, so zum mindesten recht schwierig und darum bisher noch nicht durchgeführt ist, steht man häufig der Aufgabe gegenüber, die gemessenen c_p-Werte auf c_v-Werte umzurechnen. Die Umrechnung geschieht mit Hilfe der Formeln:

$$c_p - c_v = \frac{T\cdot a'^2}{\chi\cdot\sigma} \tag{14}$$

und der Formel für die Schallgeschwindigkeit:

$$u = \frac{1}{\sqrt{\frac{c_p}{c_v}\cdot\chi\cdot\sigma}} \tag{15}$$

T = absolute Temperatur, σ = Dichte.

In diesen Gleichungen sind durchweg alle Größen bekannt bzw. prinzipiell einfach zu messen bis auf c_v für beide Aggregatzustände und χ im flüssigen Zustand (geschmolzene Metalle!). c_v und χ ergeben sich somit aus Gleichung (14) und (15). Man ist also durch unsere Schallgeschwindigkeitsmeßmethode in der Lage, sowohl das Verhältnis c_p/c_v oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes zu berechnen, als auch c_p und c_v selbst beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand zu verfolgen. Andrerseits folgt auf Grund unserer Meßergebnisse (s. Tabelle, $u_{\text{fest}}/u_{\text{flüss.}} = 2$) unter der teilweise schon bestätigten Annahme, daß c_p und c_v und damit der Quotient $\varkappa = c_p/c_v$ über den Schmelzprozeß hin stetig verlaufen, das Resultat, daß die Kompressibilität am Schmelzpunkt im flüssigen Zustande etwa viermal so groß ist wie im festen Zustand, also:

$$\frac{\chi_{\text{fest}}}{\chi_{\text{flüss.}}} = 1/4. \tag{16}$$

Analog folgt aus Gleichung (9) für das Verhältnis der Elastizitätsmoduln E:

$$\frac{E_{\text{fest}}}{E_{\text{flüss.}}} = 4. \tag{17}$$

Die vorstehenden Überlegungen zur spezifischen Wärme sind natürlich erst dann quantitativ von Bedeutung, wenn auch die übrigen Konstanten der Gleichungen (14) und (15) mit hinreichender Genauigkeit vorliegen. Das ist leider noch nicht überall der Fall, obwohl die Messungen prinzipiell sehr einfach sind. Es sollte hier nur gezeigt werden, daß die in der I. Mitteilung entwickelten Methoden zur Schallgeschwindigkeitsmessung es gestatten, in die Verhältnisse der spezifischen Wärme fester und geschmolzener Metalle auch bei hohen Temperaturen einzudringen.

Den Herren Prof. Reich und Prof. Eucken möchte ich für die Beratungen und die Durchsicht dieser Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität der Universität.

(Eingegangen 28. Dezember 1930.)

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 211, 1908.

Elastizitätsmodul, Temperatur und Schmelzpunkt.

Von W. Widder.

In einer in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit[1]) habe ich versucht, für einige Metalle die Änderung des Elastizitätsmoduls (E) mit der Temperatur als eine lineare Funktion der Temperatur darzustellen, welche für den Schmelzpunkt zu Null wird. Jenen Berechnungen lagen indessen in der Hauptsache nur Versuchsreihen zugrunde, die sich über ein verhältnismäßig enges Temperaturgebiet erstreckten. Mit den Ergebnissen neuerer Messungen, von Koch und Dieterle[2]), von Lees, Andrews und Shave[3]), von Andrews[4]), von Dodge[5]), die sich über ein großes Temperaturgebiet ausdehnten, sind jene damals von mir aufgestellten Beziehungen nicht mehr in Einklang zu bringen.

Ausgehend von der Annahme, daß der Elastizitätsmodul E für den Schmelzpunkt eines Metalls

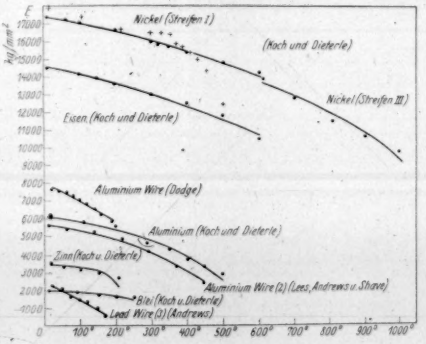


Fig. 1.

zu Null werde, wurde nunmehr versuchsweise die Funktion

$$E_t = A \cdot e^{-\frac{B}{\tau - t}}$$

aufgestellt, in welcher E_t der Elastizitätsmodul bei t °C, τ °C der Schmelzpunkt, A und B gewisse, noch zu bestimmende Konstante sind.

Die Kurve

$$E_t = A \cdot e^{-\frac{B}{\tau - t}}$$

hat für

$$t_w = \tau - \frac{B}{2}$$

einen Wendepunkt.

Ist aber

$$E_t = A \cdot e^{-\frac{B}{\tau - t}},$$

so wird

$$\log_{10} E_t = \log_{10} A - \frac{B \log e}{\tau - t}.$$

Setzt man

$$\log_{10} A = a, \quad B \log e = b,$$

so wird

$$\log_{10} E_t = a - \frac{b}{\tau - t}.$$

Auf Grund der in den erwähnten Arbeiten niedergelegten Beobachtungen wurden für verschiedene Metalle nach der Methode der kleinsten Quadrate jeweils die Größen a und b bestimmt und damit nach den aus a, b, τ und t berechneten Werten von E_t der Verlauf der Kurve $E_t = A \cdot e^{-\frac{B}{\tau - t}}$ (vgl. die Kurvenbilder!) erhalten.

Auffallend ist die Übereinstimmung von Beobachtung und Berechnungsergebnis bei Eisen und Nickel (Streifen I) (Koch und Dieterle), bei „Aluminium Wire (2), reheated" (Lees, Andrews und Shave), auch noch bei Aluminium nach der Arbeit von Dodge.

Die folgenden Tabellen geben je den Schmelzpunkt τ des betreffenden Metalls, wie er der Berechnung der Größen a und b zugrunde gelegt

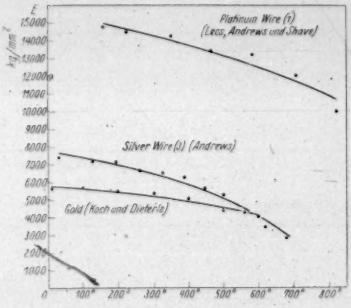


Fig. 2.

wurde, ferner die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werte von a und b, von A und B, sowie eine Zusammenstellung, deren erste Spalte die Temperaturen, die zweite die beobachteten Werte von E_t, die dritte die auf

1) Physik. Zeitschr. **26**, 618, 1925.
2) K. R. Koch und R. Dieterle, Ann. d. Phys. **68**, 441, 1922.
3) C. H. Lees, Jas. P. Andrews and L. S. Shave, Proc. Phys. Soc. **36**, 405, 1924.
4) Jas. P. Andrews, Proc. Phys. Soc. **37**, 169, 1925.
5) H. L. Dodge, Phys. Rev. **6**, 312, 1915.

Grund der Beziehung

$$\log_{10} E_t = a - \frac{b}{\tau - t}$$

aus a, b, τ und t berechneten Werte von E_t, endlich die letzte die nach eben erwähnter Beziehung aus a, b, t und den beobachteten Größen E_t sich gleichsam zur Probe ergebenden Werte für den Schmelzpunkt τ.

Eisen (Koch und Dieterle):

$\tau = 1533^0$
$a = 4{,}37860$; $A = 23911$
$b = 325{,}26$; $B = 748{,}95$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
12	14550	14610	1520
100	14180	14180	1533
200	13600	13630	1527
300	13045	13030	1536
400	12500	12350	1555
500	11770	11580	1557
600	10455	10710	1505

Nickel (Koch und Dieterle):

$\tau = 1452^0$

Streifen I:

$a = 4{,}37229$; $A = 23566$
$b = 190{,}95$; $B = 439{,}68$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
12	17410	17370	1464
60	17230	17180	1464
100	17050	17020	1458
200	16645	16590	1464
300	15990	16090	1434
320	15850	15980	1428
350	15755	15810	1442
400	15420	15520	1437
500	14870	14850	1455
600	14265	14070	1476

Streifen III:

$a = 4{,}31976$; $A = 20881$
$b = 155{,}39$; $B = 357{,}8$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
610	13940	13640	1495
700	12870	12960	1439
810	11500	11940	1410
900	10690	10890	1434
1000	9885	9430	1478

Die mit + bezeichneten Punkte im Kurvenbilde entsprechen den Werten von Nickel Wire (1) bei Lees, Andrews und Shave[1]).

Aluminium (Koch und Dieterle):

$\tau = 658^0$
$a = 3{,}91648$; $A = 8250{,}5$
$b = 84{,}16$; $B = 193{,}79$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
17	6155	6100	678
110	5790	5790	657
200	5560	5400	691
285	4630	4910	620
350	4300	4400	647
400	3705	3890	642
445	3355	3320	660
493	2885	2550	677

Aluminium Wire (2), reheated (Lees, Andrews und Shave[2])):

$\tau = 658^0$
$a = 3{,}92097$; $A = 8333{,}6$
$b = 110{,}66$; $B = 254{,}81$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
12	5560	5620	640
60	5380	5440	642
140	5260	5100	693
215	4740	4690	666
290	4170	4170	658
372	3380	3430	655
445	2480	2520	655

Berechnet man hier z. B. den Schmelzpunkt τ unmittelbar, etwa aus je drei der vier Gleichungen (vgl. Spalte für τ: 666^0, 658^0, 655^0, 655^0):

$$\log_{10} 4740 = a - \frac{b}{\tau - 215}$$

$$\log_{10} 4170 = a - \frac{b}{\tau - 290}$$

$$\log_{10} 3380 = a - \frac{b}{\tau - 372}$$

$$\log_{10} 2480 = a - \frac{b}{\tau - 445},$$

1) A. a. O., S. 409.

2) Hier wie bei Aluminium Wire (Dodge), bei Lead Wire (3), Silver Wire (3) und Platinum Wire (1) wurde die Berechnung mit den ursprünglichen Werten (Dyn/qcm) durchgeführt und darnach erst mit den abgerundeten Werten E_t die Umrechnung für kg/qmm vorgenommen.

in welchen also immer a, b und τ die Unbekannten sind, so erhält man für τ die dem wahren Wert 658° nahe kommenden Werte 681°, 682°, 684°, 686°.

Aluminium wire (Dodge):

$\tau = 658^0$

$a = 4{,}23596$; $A = 17217$

$b = 220{,}30$; $B = 507{,}26$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
20	7650	7770	645
40	7540	7580	655
60	7410	7370	662
80	7240	7160	665
100	7030	6940	667
120	6790	6710	665
140	6500	6460	661
160	6180	6220	655
180	5830	5960	648

Gold (Koch und Dieterle):

$\tau = 1064^0$

$a = 3{,}87475$; $A = 7494{,}7$

$b = 120{,}87$; $B = 278{,}32$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
12	5650	5750	997
100	5630	5620	1073
200	5485	5430	1092
300	5345	5210	1123
400	5020	4930	1094
500	4410	4580	1025
600	4080	4110	1058

Blei (Koch und Dieterle):

$\tau = 327^0$

$a = 3{,}34435$; $A = 2209{,}8$

$b = 13{,}988$; $B = 32{,}209$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
13	2010	1995	353
89	1930	1930	327
150	1790	1840	303
198	1685	1720	317
250	1560	1450	342

Lead Wire (3) (Andrews):

$\tau = 327^0$

$a = 3{,}91763$; $A = 8272{,}4$

$b = 171{,}41$; $B = 394{,}69$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
20	2280	2280	327
46	2060	2030	330
70	1680	1780	318
96	1500	1500	327
120	1360	1230	338
146	923	935	326
172	621	648	324

Zinn (Koch und Dieterle):

$\tau = 232^0$

$a = 3{,}57111$; $A = 3724{,}8$

$b = 6{,}333$; $B = 14{,}582$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
14	3570	3480	357
52	3405	3440	214
101	3180	3330	193
153	2990	3100	219
203	2695	2250	248

Silver Wire (3) (Andrews):

$\tau = 961^0$

$a = 4{,}05809$; $A = 11431$

$b = 163{,}31$; $B = 376{,}05$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
30	7420	7620	900
127	7170	7280	932
195	7080	6970	981
260	6650	6660	953
324	6510	6330	993
388	6330	5930	1024
448	5670	5490	984
500	5320	5060	992
560	4300	4480	945
619	3470	3810	934
680	2860	3000	952

Platinum Wire (1) (Lees, Andrews und Shave):

$\tau = 1764^0$

$a = 4{,}38333$; $A = 24173$

$b = 332{,}7$; $B = 766{,}07$.

t	E kg/qmm beob.	E kg/qmm ber.	τ
60	12840	—	—
160	14780	14980	1717
225	14480	14680	1719
350	14270	14070	1804
468	13460	13350	1775
585	13250	12640	1859
707	12030	11720	1805
820	9990	10700	1687

(Eingegangen 16. Dezember 1930.)

BESPRECHUNGEN.

A. S. C. Lawrence, Soap Films. A study of molecular individuality. With a foreword by Sir William Bragg. VIII u. 141 S. mit 61 Fig. London, G. Bell & Sons, Ltd. 1929. Preis geb. 12 s. 6 d.

Der Verfasser des hübschen Buches war lange Jahre Assistent und Mitarbeiter von James Dewar bei dessen Forschungen über die Schäume; ermutigt durch William Bragg hat der sonst noch nicht wissenschaftlich hervorgetretene Verfasser hier aus dem reichen Schatz seiner Erfahrungen berichtet. Wenn auch der Hauptwert des Buches wohl in der Schilderung der Versuchsbedingungen und Ergebnisse liegt, so beschränkt es sich doch keineswegs auf diese, sondern überall sind die Tatsachen in den zugehörigen größeren Zusammenhang gestellt und mit den theoretischen Ergebnissen verbunden.

Die Kapitelüberschriften lauten folgendermaßen: Oberflächenspannung, Seife, Seifenhäute, schwarzer Fleck, Seifenlösungen, Seifenmoleküle, Zusammensetzung und Bau der Seifenhaut. Hierbei ist das Wort Seife (soap) in etwas allgemeinerem Sinne zu verstehen, als es bei uns meist üblich ist; insofern geben die Überschriften kein ganz zutreffendes Bild des vielseitigen Inhaltes. Sechzehn schöne Bildtafeln erhöhen den Wert der Darstellung.

Der Besprechende wagt nicht zu beurteilen, wieweit das Buch dem Kolloidfachmann Neues und Wertvolles bringt; sicher erscheint jedoch, daß jeder Physiker diese Monographie mit Genuß lesen und sie nicht ohne Gewinn aus der Hand legen wird.

Gudden-Erlangen.

F. Lauster, Das Glas als Werkstoff der Elektrotechnik. Gr.-8°. 31 S. mit 18 Abb. Leipzig, Verlag Hachmeister & Thal. 1930. RM 2.—.

Zuerst im Helios und nun als Sonderdruck erschienen, wendet sich die Broschüre in erster Linie an die Elektrotechniker, und zwar als eine Propagandaschrift für das Glas, das als Konstruktionsmaterial noch längst nicht in dem seinen recht vielen guten Eigenschaften entsprechenden Umfang Verwendung findet. Nach einer kurzen vergleichenden Übersicht über die wichtigsten mechanischen und thermischen Eigenschaften der Gläser werden die Vorgänge beim Kühlen eingehender besprochen und daraus Kühlvorschriften abgeleitet. In einem zweiten Kapitel werden die verschiedenen Methoden zur Verbindung von Glas mit Metall beschrieben und dann anschließend in einem dritten Kapitel Beispiele für die praktische Anwendung vorgeführt. Wer viel mit Vakuumarbeiten zu tun hat, wird sicher manche nützliche Hinweise finden können, und deshalb sei auch hier auf dies kleine Buch aufmerksam gemacht.

R. Seeliger.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1931.

Universität Wien. Jäger: Optik 5; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*; Theoretisch-physikalisches Proseminar, 1 *g*; Besprechung neuerer Arbeiten, 1 *g*. — **Meyer:** Die radioaktiven Substanzen, 3; Wissenschaftliche Arbeiten für Vorgeschrittene, tägl. *g*; Radioaktives Praktikum (mit Przibram), 3 *g*. — **Ehrenhaft:** Experimentalphysik II, 5, Demonstrationsergänzungen, 1 *g*; Seminar, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Schweidler:** Experimentalphysik II, 5, Theoretische Ergänzungen, 1 *g*, Demonstrationsergänzung, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*; Mittelschul-Experimentier-Praktikum für Lehramtskandidaten, 6. — **Thirring:** Quantentheorie der Spektrallinien, 5; Seminar für theoretische Physik, 1 *g*; Proseminar für theoretische Physik, 1 *g*. — **Haschek:** Experimentalphysik, 5; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten, 5; Physikalisches Praktikum für Vorgeschrittene, 18; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten; Physikalisches Praktikum, tägl. — **Kottler:** Quantenmechanik, 5. — **Przibram:** Experimentelle Atomistik (Fortsetzung), 3. — **Haas:** Die Grundprobleme der statistischen Physik, 1. — **Mache:** Wärmeübergang, 2; Kinetische Gastheorie, 2. — **Konstantinowsky:** Die Physik des Starkstromkabels, 1. — **Kirsch:** Die experimentelle Erforschung des Atombaus, 2. — **Stetter:** Über die Wechselwicklung zwischen Strahlung und Materie, 2. — **Mattausch:** Verstärkerröhren II: Anwendungen, 2. — **Sexl:** Fragen der Kernphysik in wellenmechanischer Behandlung, 2. — **Schmidt:** Physikalische Seenkunde, 3. — **Conrad:** Methoden der Klimatologie II, mit praktischen Übungen, 2. — **Schedler:** Sonnenstrahlung, 1. —

Universität Basel. (Berichtigung zu S. 297.) **Wehrli:** Statistischer (nicht Statischer) Aufbau der Körper, 1. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. K. E. Dorsch für Chemische Technologie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Hans Zocher zum a. o. Professor der physikalischen Chemie und Elektrochemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag (als Nachfolger von Professor Dr. Ludwig Storch), der Privatdozent für Chemie an der Universität Marburg Dr. Friedrich Krollpfeiffer zum a. o. Professor ebenda, der Leiter des Forschungsinstitutes der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft in Berlin Professor Dr. Carl Ramsauer zum Honorarprofessor für Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Berlin.

In den Ruhestand: Der Professor für Chemie an der Universität Sheffield W. P. Wynne.

Gestorben: Der Präsident der Deutschen Gesellschaft für Mechanik und Optik, Kuratoriumsmitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Dr. Alfred Schmidt in Köln-Bayenthal, Kardinal Maffi in Pisa, Verfasser zahlreicher wertvoller physikalischer Werke, der beamtete a. o. Professor für Elektrische Schwingungslehre und Hochfrequenztechnik an der Technischen Hochschule Charlottenburg Dr. Fritz Kock, der emer. Professor der Chemie an der Universität Bari Dr. Francesco Canzonesi, der Privatdozent der Mathematik an der Universität Graz Dr. Lucius Hanni, der frühere ord. Professor der Astronomie an der Universität Heidelberg Geh. Hofrat Dr. Wilhelm Valentiner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.